

Année 1964

N° d'ordre : 105

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
DE CRISTALLOGRAPHIE APPLIQUÉE

PAR

Monique PERRIN

Etude cristallographique d'un composé de titane et de sodium

Soutenue le 22 Juin 1964, devant la Commission d'Examen

MM. H. LONGCHAMBON ...	Président
A. BOUTILLIER	} Examineurs
P. MICHEL	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

Année 1964

N° d'ordre : 105

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE
DE CRISTALLOGRAPHIE APPLIQUÉE

PAR

Monique PERRIN

Etude cristallographique d'un composé de titane et de sodium

Soutenue le 22 Juin 1964, devant la Commission d'Examen

MM. H. LONGCHAMBON ...	Président
A. BOUTILLIER	} Examineurs
P. MICHEL	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

Doyens nonoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère

Professeurs (suite)

MM.	FRAISSE	Mathématiques
	LUBET	Physiologie
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire

MM.	GAUME	Physique
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale

Maîtres de Conférences

Mle	MAITROT	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	MARTEL	Mécanique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mle	GAUTHIERON	Chimie Biologique
MM.	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	ERBEIA	Physique
	DESCOTES	Chimie organique
	PICARD Philippe	Mathématiques
	LEMOIGNE	Botanique
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS Louis	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT Roger	Physique M.P.C.

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553421_0024

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie Théorique et Appliquée de la Faculté des Sciences de Lyon.

Monsieur Le Doyen LONGCHAMBON m'a accueillie dans son laboratoire et m'a proposé le sujet de cette étude. Je suis heureuse de pouvoir lui exprimer ici toute ma profonde et respectueuse reconnaissance.

Je remercie Monsieur BOUTILLIER, Professeur à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu faire partie de mon jury.

Tous mes remerciements vont également à Monsieur MICHEL, Professeur à la Faculté des Sciences, qui m'a constamment guidée, notamment dans la recherche de la structure.

Enfin je remercie tout le personnel du laboratoire pour l'aide qu'il m'a apportée.

S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
<u>Introduction</u>	
<u>CHAPITRE I : Etude Bibliographique des titanates et titanites de sodium</u>	2
<u>CHAPITRE II : Elaboration et analyse chimique du composé étudié :</u>	
I - Elaboration	7
II - Analyse chimique	
A) Analyse de Ti^{4+}	7
1) Précipitation au cupferron . .	8
2) Analyse volumétrique par l'alun ferrique	9
B) Analyse de Na.....	10
Purification	13
<u>CHAPITRE III: Synthèse</u>	18
<u>CHAPITRE IV : Analyse radiocristallographique du produit industriel</u>	
- Méthode des poudres	26
- Méthode du cristal tournant	28
- Méthode de Weissenberg	
Appareillage	31
Méthodes approchées:	
Schneider	35
Courbes de Weissenberg	40
Méthodes précises :	
mesure de β par triangulation	44
mesure des paramètres	45
- Détermination du groupe de symétrie	50
- Etude des Intensités	51
- Quelques idées sur la structure	59
<u>Résumé et conclusions</u>	62
<u>Bibliographie</u>	63.

C H A P I T R E I

LES TITANATES ET LES TITANITES DE SODIUM.

(Bibliographie)

Nous avons classé les titanates de sodium par valeur croissante du rapport $\frac{\text{TiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$. Nous avons noté, pour chacun, les différents chercheurs qui se sont intéressés soit aux préparations, soit aux propriétés optiques et cristallographiques. Ce classement est reproduit dans le tableau I.

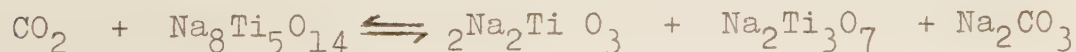
De ce tableau, nous avons retenu les travaux suivants :

- COMMINBOEUF (14) prépara les titanates $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en chauffant du tungstate de sodium et de l'acide tungstique avec le mélange préalablement fondu de carbonate de sodium et d'oxyde de titane. Dans ces préparations, le tungstate de sodium joue le rôle de minéralisateur.

- NIGGLI (12) étudia le système $\text{TiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CO}_2$. Il prépara ainsi $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$:



Ce dernier n'est pas très stable et, si le mélange est riche en TiO_2 , les équilibres suivants prennent naissance :



- JUNKER (19) étudia le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ et en traça le diagramme d'état. (voir figure 1)

- BARBLAN (7), à partir de radiogrammes de poudres, proposa pour $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ une structure semblable à celle de $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ et une structure différente pour Na_2TiO_3

- SHOMATE (15) prépara les titanates par chauffages répétés de quantité stoechiométriques de Na_2CO_3 et de TiO_2 vers $900^\circ - 1100^\circ$ en éliminant CO_2 au fur et à mesure de sa formation.

Plus récemment, citons les travaux de :

- P.P.BUDNIKOV et S.G. TRESVYAT'SKII (13) qui étudièrent par analyse thermique les mélanges $\text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ et prouvèrent ainsi la formation de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et de $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$. Ils ne mirent en évidence ni Na_2TiO_3 , ni $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

- Ernest GODA (17) et Ferdinand A.A.GREGOIRE (11) qui utilisèrent l'action catalytique de certains composés pour préparer $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et Na_2TiO_3 . Le premier obtint $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à partir de rutil et de Na_2CO_3 en présence d'un halogénure tel que NaF , AlF_3 ou de cryolithe. Le second, en utilisant l'ilménite et CO_3Na_2 prépara Na_2TiO_3 avec NaBr et $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ avec Al_2O_3 .

- Enfin ANDERSSON et WADSLEY (18) déterminèrent la structure de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ par la méthode du cristal tournant. Ils en déduisirent que ce dernier titanate est monoclinique, de groupe spatial $\text{P2}_1/\text{m}$ ou P2_1 . Ils donnèrent les paramètres suivants :

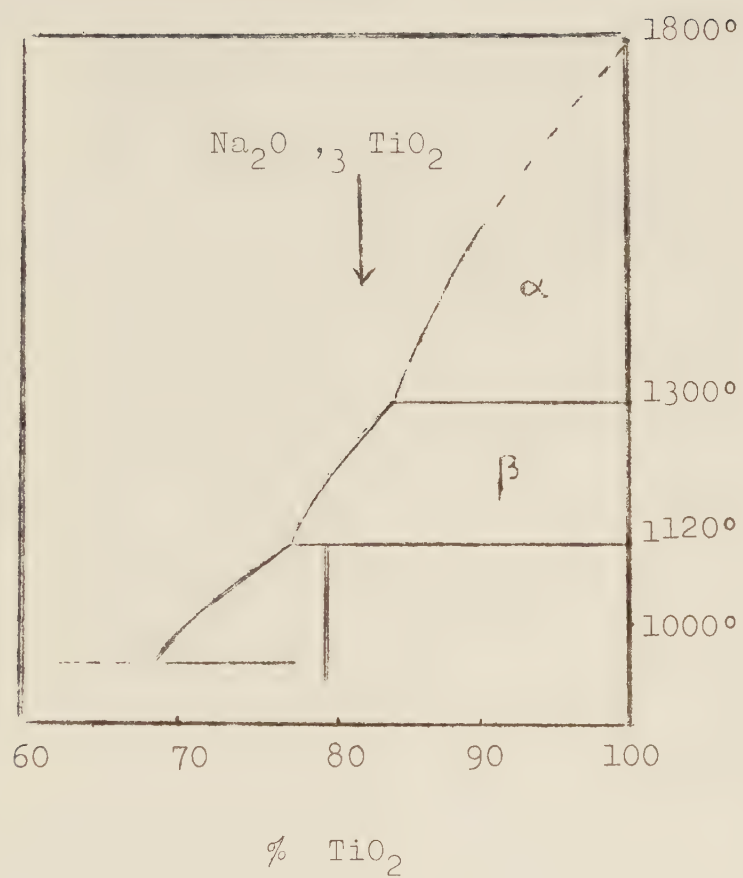


Fig. 1 : Système $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$

TABLEAU I

Formule	Rapport $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Préparations	Etudes cristallographiques
Na_4TiO_4 $\text{Na}_2\text{O}, \text{TiO}_2$	$\frac{1}{2}$	E. Mallard (1) J. D'Ans - J. Löffler (2) H. Lux (3) Micheline Viltange (4)	
Na_2TiO_3 $\text{Na}_2\text{O}, \text{TiO}_2$	I	H. Rose (5) W. Pukall (6) F.F. Barblan (7) B.F. Naylor (8) U. Nisioka (9) E.W. Washburn-E.N. Bunting (10) Ferdinand A.A. Grégoire (11)	F.F. Barblan (7) C.H. Shomate (15)
$\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ $\text{Na}_2\text{O}, 5\text{TiO}_2$	$\frac{5}{4}$	J. D'Ans - J. Löffler (2) P. Niggli (12) P.P. Budnikow (13)	
$\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{TiO}_2$	$\frac{3}{2}$	H. Corminboeuf (14) P. Niggli (12)	
$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{TiO}_2$	2	H. Corminboeuf (14) E.W. Washburn-E.N. Bunting (10) B.F. Naylor (8) C.H. Shomate (15) F.F. Barblan (7) P.J. Holmquist (16) P. Niggli (12)	F.F. Barblan (7)
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ $\text{Na}_2\text{O}, 3\text{TiO}_2$	3	H. Corminboeuf (14) P.J. Holmquist (16) P. Niggli (12) E.W. Washburn-E.N. Bunting (10) B.F. Naylor (8) C.H. Shomate (15) F.F. Barblan (7) Ernest H. Goda (17) Ferdinand A.A. Grégoire (11)	F.F. Barblan (7) Andersson & Wadsley (18)
$\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ $\text{Na}_2\text{O}, 5\text{TiO}_2$	5	J. D'Ans - J. Löffler (2) H. Lux (3)	
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ $\text{Na}_2\text{O}, 6\text{TiO}_2$	6	Andersson et Wadsley (18)	Andersson & Wadsley (18)

$$a = 8,571 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$b = 3,804 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 9,135 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$\beta = 101^{\circ}57' \pm 0,05$$

avec $Z=2$ et $D=3,40 \pm 0,05$

Dernièrement, ces mêmes chercheurs préparèrent et étudièrent $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pour lequel les paramètres sont :

$$a = 15,131 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$b = 3,745 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 9,159 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$\beta = 99^{\circ}30' \pm 0,05$$

avec $Z=2$ et $D=3,48 \pm 0,05$

Par réduction de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ à 950° C en atmosphère d'hydrogène, ils produisent le corps de formule $\text{Na}_x\text{Ti}_4\text{O}_8$, monoclinique, avec $x = 0,8$.

Les titanites de sodium sont beaucoup moins nombreux; KONIG et PFORDTEN (20) pensent avoir préparé Na_3TiO_3 . Nous avons noté en outre les travaux de BICHOWSKY (21) concernant $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Récemment, A.LECERF (22) a fabriqué LiTiO_2 mais a échoué quand il a voulu préparer NaTiO_2 . On peut penser que cet échec est dû au fait qu'il n'a pas opéré au-dessus de 900° C .

C H A P I T R E I I

ELABORATION ET ANALYSE CHIMIQUE DU COMPOSE ETUDIE.

I - ELABORATION

Les aiguilles que nous nous proposons d'étudier ont pris naissance au cours du refroidissement d'un laitier. De couleur marron clair, elles apparaissent dans une géode, agglomérées par un produit blanc. Le laitier a été obtenu par fusion réductrice de l'Ilménite du Sénégal, dont la composition centésimale est approximativement la suivante :

TiO_2	55,5	MgO	0,7
FeO	5,0	Cr_2O_3	0,25
Fe_2O_3	33	MnO_2	1,0
SiO_2	1,0	Al_2O_3	1,2
CaO	0,35		

On obtient d'une part le fer sous forme d'une fonte riche en carbone et d'autre part un laitier formé de composés oxygénés du titane et du sodium. L'oxyde de titane étant réduit plus facilement que celui de sodium, on peut penser que nous avons action de Ti_2O_3 sur Na_2O . Notre composé serait donc un titanite dont nous allons faire l'analyse chimique.

II - ANALYSE CHIMIQUE

Nous avons analysé le titane et le sodium. Les analyses ont été faites sur des aiguilles réduites en poudre au mortier d'agate. Une petite quantité de cette poudre, de l'or-

dre de 0,3 gramme, est chauffée au bec Mecker avec environ 10 grammes de pyrosulfate de potassium $K_2S_2O_7$. Ces attaques sont réalisées, soit dans un creuset de platine, soit dans un Erlenmeyer en pyrex. Après fusion, nous obtenons un liquide jaune d'or, limpide, qui se prend en masse lors du refroidissement. Nous dissolvons alors cette masse jaune pâle dans de l'acide sulfurique à 10% (23). La solution obtenue sert à l'analyse de Ti, de Na, de la silice et du fer.

A - ANALYSE de Ti^{4+}

Nous tenons à remarquer que le titane est toujours donné sous sa forme tétravalente, le réactif de mise en solution du composé à analyser étant oxydant.

Nous avons utilisé deux méthodes : la précipitation au cupferron d'une part, l'analyse volumétrique d'autre part.

1°) Précipitation au cupferron : Cette méthode permet de séparer Ti^{4+} de Al^{3+} ; on prend d'autre part certaines précautions pour éviter la précipitation de Fe^{3+} avec Ti^{4+} : pour cela, on ajoute à la solution un peu d'acide tartrique (24); H_2S permet alors la formation d'un précipité de FeS en milieu ammoniacal. Après élimination du fer par filtration, la liqueur est amenée en milieu H_2SO_4 , 2N, puis traitée par le cupferron (solution à 6% dans l'eau froide). Le titane précipité est alors séché sur filtre, calciné et pesé.(25)

Cette méthode est longue, mais donne une bonne précision si l'on opère soigneusement.

Précision : la reproductibilité de nos résultats était de l'ordre de 1%.

2°) Analyse volumétrique par l'alun ferrique :

100 cm³ de la solution obtenue après attaque sont réduits par l'hydrogène provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aluminium (environ 60 cm³ de HCl concentré pour 3 g Al). Le titane passe ainsi du degré d'oxydation 4 au degré 3. Après refroidissement, nous ajoutons 10 cm³ de solution à 20% de thiocynate de potassium : KSCN. On doit noter que, si la température est supérieure à 60° C, KSCN se décompose et les résultats sont faussés. Nous titrons ensuite par une solution d'alun ferrique $\frac{N}{10}$: le fer ferrique arrive en présence de sels titaneux; il les oxyde et passe lui-même à l'état ferreux. Lorsque tout le titane est oxydé, le fer ferrique reste à l'état Fe³⁺ et donne avec KSCN un complexe thiocyané orange qui indique la fin de la réaction.

Nous avons remarqué que la coloration tend à disparaître : en effet, Fe³⁺ est réduit peu à peu par SCN⁻, la vitesse de cette réaction variant avec la lumière. Il faut donc tenir compte du nombre de cm³ qui donne la coloration commençante. (26).

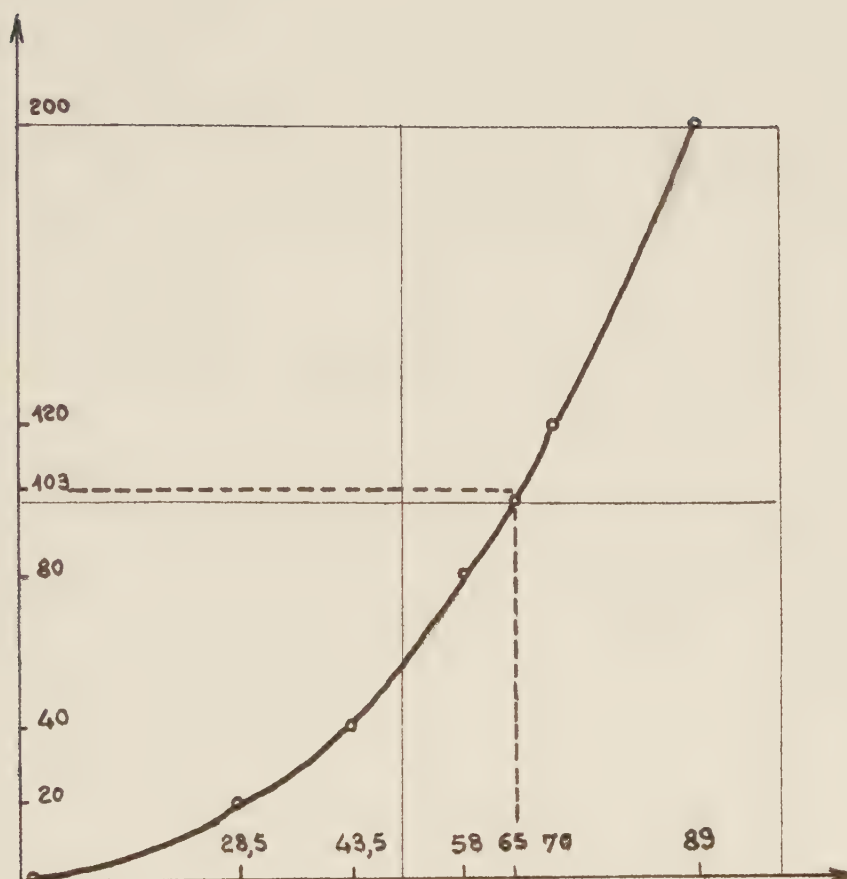
On peut aussi titrer par une solution de chlorure ferrique. (27) (La précision de cette méthode est de l'ordre de 0,5%). Elle présente l'avantage d'être plus rapide que la précédente.

B - ANALYSE DE Na :

L'analyse du sodium a été faite au photomètre à flamme. Nous nous sommes inspirés de la thèse de A. NALLET (28). Rappelons brièvement le principe de l'appareil : la solution de l'élément à doser est pulvérisée, mélangée à un gaz combustible et enflammée dans un brûleur. Dans le spectre de raies émis par la flamme, on isole au moyen d'un filtre la radiation caractéristique de l'élément à analyser. L'intensité de la radiation, qui est fonction de la concentration de l'élément, est alors mesurée à l'aide d'une cellule photoélectrique reliée à un galvanomètre.

Nous avons utilisé le photomètre SCHUHRNECHT (29) distribué par Elektronest. Les gaz employés sont d'une part l'air comprimé nécessaire pour pulvériser la solution, d'autre part l'acétylène qui assure la combustion. L'acétylène doit être aussi pur que possible. Un filtre sélectionnait la radiation et une cellule à couche d'arrêt reliée à un galvanomètre AOIP permettait de mesurer l'intensité, moyennant un étalonnage préalable au moyen de solutions connues (voir courbe Fig. 2). Un stabilisateur de tension a été intercalé sur le circuit électrique.

Certaines précautions doivent être prises pour avoir une meilleure précision : la flamme doit être aussi stable que possible (il faut donc éviter les courants d'air); la pression de l'acétylène doit être réglée de façon que la flamme ne présente pas de filaments lumineux (pression trop



Courbe d'étalonnage.

Fig. 2

forte). La lumière parasite, notamment celle du soleil, entraîne aussi des fluctuations : il y a intérêt à travailler dans une demi-obscurité. L'appareil doit fonctionner environ quinze minutes avant que l'on puisse entreprendre des mesures. Enfin, les solutions étalons doivent contenir les mêmes substances étrangères que la solution à analyser : nous avons de ce fait ajouté du pyrosulfate de potassium aux solutions faites en dissolvant du chlorure de sodium R.P. dans de l'acide sulfurique à 10%.

La précision est de l'ordre de 1%.

ANALYSE DE LA SILICE :

200 cm³ de la solution obtenue après attaque au pyrosulfate de potassium sont évaporés jusqu'à dégagement de fumées blanches. Après refroidissement, on dilue à l'eau distillée et on fait bouillir; on filtre alors à chaud, on calcine et on pèse. Le résidu obtenu est humecté de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On ajoute environ 5 cm³ d'acide fluorhydrique HF et on évapore à sec. On pèse après une nouvelle calcination. La perte de poids entre les deux calcinations donne le pourcentage de silice.

ANALYSE DU FER :

L'analyse du fer a été réalisée par colorimétrie. Les solutions sont amenées à pH 3,5 en ajoutant de l'acétate de sodium (solution à 25%) en présence de bleu de bromophénol.

On utilise le chlorhydrate de 1-10-phénanthroline à 0,5% dans l'eau comme réactif, et on effectue la colorimétrie à 500 mμ (30).

Les solutions étalons sont des solutions d'alun ferrique.

La déviation, pour la solution à doser, n'était pas constante, un trouble se formant peu à peu dans la solution. Nous pouvons tout de même affirmer que le fer ne représente qu'un maximum de 1%, quantité suffisante pour colorer les aiguilles en brun.

Les analyses précédentes réalisées sur des aiguilles prélevées directement sur le laitier ont donné les résultats suivants :

TiO ₂	60,5%	SiO ₂	4%
Na	21 %	Fe	1%

PURIFICATION

Nous avons examiné quelques aiguilles au microscope et avons observé qu'elles étaient agglomérées entre elles par un produit blanc, qui paraît être du carbonate de sodium non utilisé dans la réaction. Un radiogramme X de cette poudre blanche prélevée au microscope a confirmé qu'il s'agissait de carbonate de sodium hydraté : Na₂CO₃, H₂O.

Les trois raies les plus fortes correspondent à :

d ₁	=	2,777 Å
d ₂	=	2,386 Å
d ₃	=	2,685 Å

e	Intensité	L mesurée	L corrigée	d corrigée	d calculée $\text{CO}_3\text{Na}_2, \text{H}_2\text{O}$
	m	22	22,09	5,345	5,35
	f^+	28,5	28,62	4,135	4,12
	F	42,75	42,94	2,777	2,768
	F^{--}	44,25	44,44	2,685	2,684
	m	48	48,21	2,482	2,475
	F^-	50	50,22	2,386	2,386
	f	53,25	53,48	2,246	2,238
	f	54,75	54,99	2,187	2,181
	f	58,12	58,37	2,066	2,065
	M^-	59,80	60,06	2,011	2,010
	f	63	63,28	1,914	1,920
	f	67,75	68,05	1,788	1,787
	f	69,75	70,06	1,740	1,741
	f	76	76,33	1,608	1,608

TABLEAU II
Radiogramme $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$.



Fig.3 : Radiogramme $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$.

Pour éliminer ce carbonate de sodium, nous avons fait des lavages à l'eau distillée pendant des temps de plus en plus longs. Chaque fois, nous avons lavé environ 1 gramme de produit brut dans 250 cm³ d'eau distillée en créant un brassage permanent avec un agitateur magnétique. Après avoir filtré, nous avons analysé Ti^{4+} et Na dans la poudre recueillie sur le filtre. Nous avons alors obtenu les résultats suivants :

Temps de lavage	0 h	1 h.	2 h.	4 h.	12 h.	24 h.
% TiO_2	60,5	64,5	66	67	68	69

Temps de lavage	0 h.	1 h.	2 h.	12 h.
% Na	21	20	19	18,5

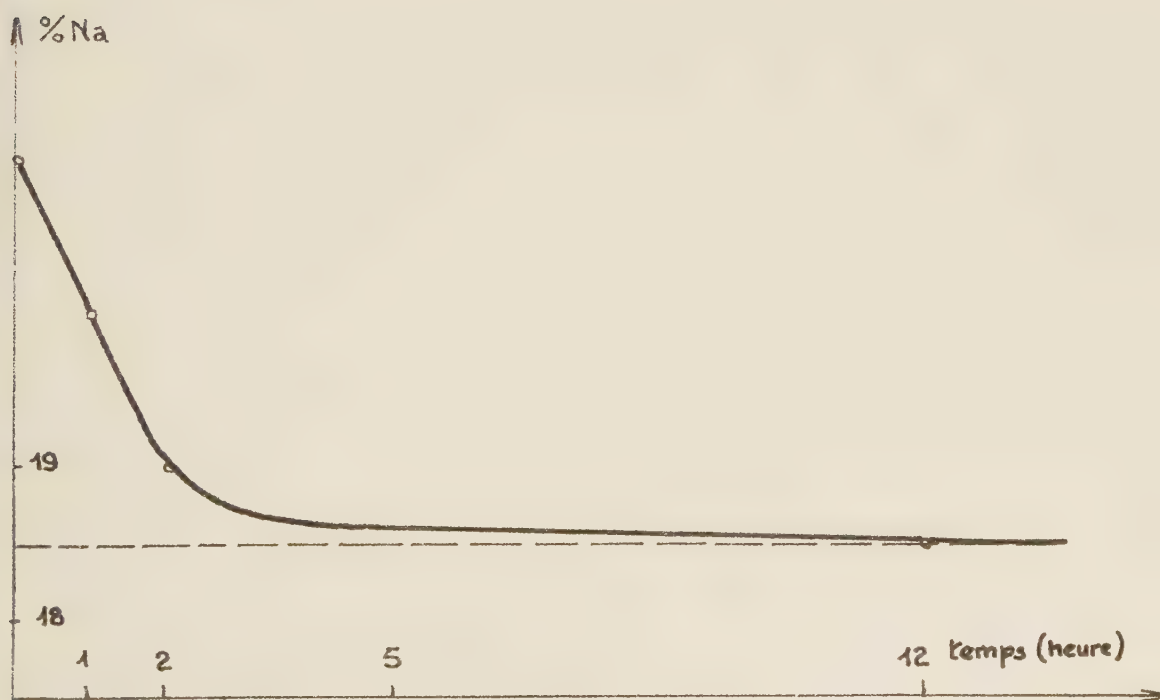
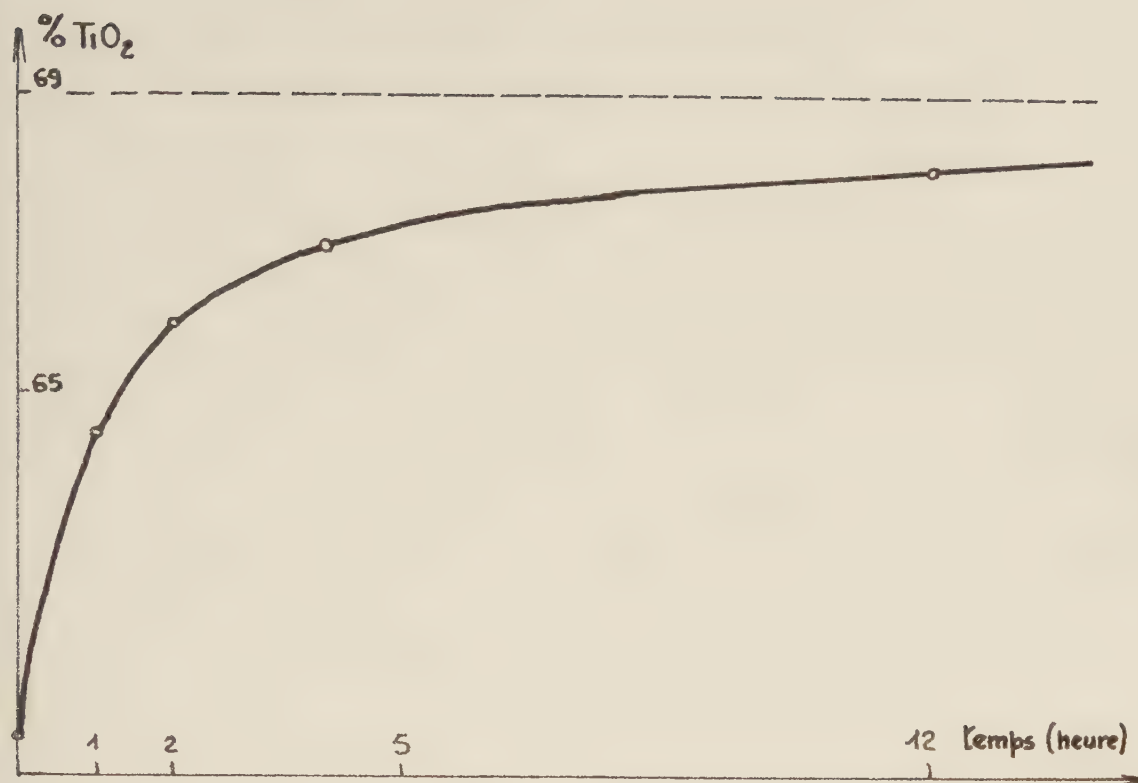
Nous avons tracé les courbes correspondantes : (fig. 4 et 5).

$$\% TiO_2 = f (\text{temps})$$

$$\% Na_2O = f (\text{temps})$$

Nous voyons que les pourcentages en TiO_2 et Na tendent respectivement vers des limites égales à 69% et 18,5%.

Nous avons éliminé environ 2,2 % de sodium par lavage. Nous avons fait un dosage des carbonates en mesurant l'anhydride carbonique, CO_2 dégagé au cours de l'action de HCl dilué sur du laitier réduit en poudre. CO_2 a été dosé volumétriquement à l'aide d'un appareil de Scheibler (31), avec



Données de l'expérience

12, 4 et 5

pour liquide de garde le mercure, l'eau dissolvant beaucoup trop d'anhydride carbonique. Nous avons ainsi trouvé un volume de CO_2 qui correspond à 4% de Na_2CO_3 .

Un nouveau dosage de la silice sur le produit lavé 12 heures a donné 1% de silice.

La perte au feu réalisée à une température, où Na_2CO_3 ne se décompose pas, a donné une diminution de poids de 3%.

Nous pouvons donc considérer que les impuretés représentent au moins 8%. Les résultats de l'analyse deviennent alors les suivants :

76% TiO_2

20%Na

soit:

46% Ti 20% Na donc 34% O_2 par différence.

Les coefficients x, y, z, de la formule $\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ sont alors approximativement égaux à 1,1 et 2.

Les aiguilles sont donc un composé de formule Na TiO_2 ; il est possible que le laitier environnant ait une composition un peu différente.

C H A P I T R E I I I

SYNTHESE

Les proportions de Na_2CO_3 et TiO_2 utilisées pour fabriquer le produit industriel étaient de 3 moles de TiO_2 pour 2 moles de Na_2CO_3 . L'analyse chimique a montré que nous arrivons à NaTiO_2 . Les radiogrammes de poudre du produit industriel ne sont pas très nets et comme le constate W.FREUNDLICH (32) l'aspect des films change rapidement suivant la température et le temps d'élaboration. Si nous chauffons la poudre, nous constatons d'une part que le contraste entre raies et fond continu est bien meilleur, d'autre part que les distances d_{pqr} ont varié. (Voir tableaux p.24 & 25). Il faut noter que les radiogrammes sont les mêmes que le produit soit porté à 1000°C . ou à 1300°C . Une comparaison entre les distances publiées par ANDERSSON et WADSLEY (18a) montre que le produit chauffé est $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Outre les distances correspondant à $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, nous en trouvons quelques autres. Les travaux de NIGGLI (12) et JUNKER (19) font supposer que ces raies sont dues à $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ puisque dans les mélanges riches en TiO_2 , NIGGLI a révélé la présence de l'équilibre :



Nous avons alors essayé de faire des synthèses. Nous avons placé dans un creuset de platine des mélanges d'anatase TiO_2 et de carbonate de sodium Na_2CO_3 . Les mélanges ont été chauffés à $1200 - 1300^\circ\text{C}$ pendant environ 5 heures. Après refroidissement lent, la masse apparaît cristallisée sous

forme d'aiguilles blanches de 3 à 4 mm. de longueur. Nous avons étudié deux mélanges : deux moles de TiO_2 pour une mole de Na_2CO_3 d'une part, trois moles de TiO_2 pour une mole de Na_2CO_3 d'autre part. Nous avons alors utilisé l'analyse radiocristallographique; les radiogrammes ont été faits au diffractomètre avec anticathode de cuivre. Les résultats se trouvent résumés dans le tableau III (page 21) où figurent les d_{pqr} de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ donnés par ANDERSSON et WADSLEY et les d_{pqr} de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ préparés au laboratoire. L'étude de ce tableau montre que nous avons retrouvé sur le radiogramme de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, fabriqué au laboratoire, les distances réticulaires données par ANDERSSON et WADSLEY; en outre, quelques raies supplémentaires, dans l'ensemble faibles, peuvent être attribuées à un autre composé. Nous avons vérifié que ce ne sont pas des raies de TiO_2 (anatase), de Na_2O et Na_2CO_3 .

Quant aux distances réticulaires relevées à partir de la poudre obtenue avec le mélange de deux moles de TiO_2 pour une mole de Na_2CO_3 , elles s'apparentent à celles de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Là, encore, des raies supplémentaires, quelquefois communes avec celles du radiogramme 2, peuvent être attribuées à un autre composé.

En résumé, l'étude radiocristallographique nous permet d'affirmer que le mélange $\text{TiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ dans les diverses proportions que nous avons mis en jeu, donne naissance dans les conditions où nous avons opéré au composé $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ en

grande quantité (les raies correspondantes sont les plus intenses). Il se forme en outre un autre composé. Le produit industriel chauffé nous donne les raies de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ et cinq raies déjà présentes sur les radiogrammes 2 et 3 correspondant aux distances :

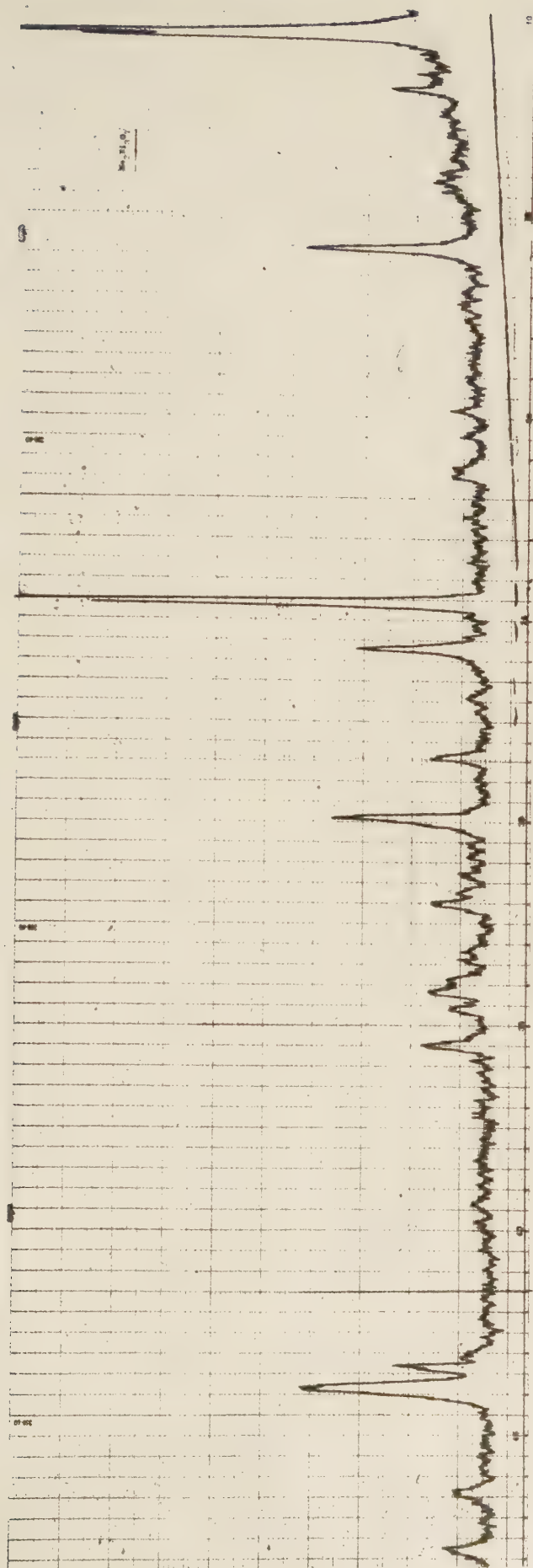
7,46 3,64 2,10 1,95 1,82

Nous avons vérifié que ces raies ne sont pas celles de titanates déjà étudiés, d'oxydes et sous-oxydes de titane.

On peut donc penser que les aiguilles qui se sont formées à partir du laitier sont des aiguilles de titanite. Ce titanite se transformerait en titanate par chauffage.

TABLEAU III

(1) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ANDERSSON & WADSLLEY	(2) Mélange $3\text{TiO}_2, \text{Na}_2\text{CO}_3$	(3) Mélange $2\text{TiO}_2, \text{Na}_2\text{CO}_3$	(4) Produit industriel chauffé à 1000°
F 8,34	F 8,42	F 8,37	F 8,41
	f ⁺ 7,46	tf 7,37	
m 5,58	m 5,58	m 5,58	m 5,60
	F 3,62	tf 3,62	f 3,64
F 3,47	m 3,46	m 3,46	m ⁻ 3,47
f 3,14	f ⁺ 3,14	m ⁻ 3,14	m ⁻ 3,14
f 2,98	m ⁻ 2,99	m ⁻ 2,98	f ⁺ 2,99
		m ⁻ 2,86	ttf 2,86
f 2,80	f ⁺⁺ 2,79	m ⁻ 2,80	f ⁺ 2,80
tf 2,65	f ⁺ 2,65	m 2,65	tf 2,65
f ⁺ 2,62	f ⁺ 2,62		f 2,62
tf 2,59	f ⁺ 2,59	m ⁻ 2,59	m ⁻ 2,59
ttf 2,53	f ⁺ 2,53	m ⁻ 2,53	f 2,53
		f ⁺ 2,31	
		m ⁻ 2,22	
		f ⁺ 2,16	
	m ⁻ 2,09	f 2,10	f 2,10
m 2,07	m 2,06	m ⁺ 2,06	m ⁺ 2,07
	f ⁺ 1,95	F ⁻ 1,96	f 1,96
F 1,90	f ⁺ 1,90	m ⁻ 1,90	f 1,91
	f 1,82	f 1,81	f 1,82
		f 1,77	
		f 1,71	f 1,71

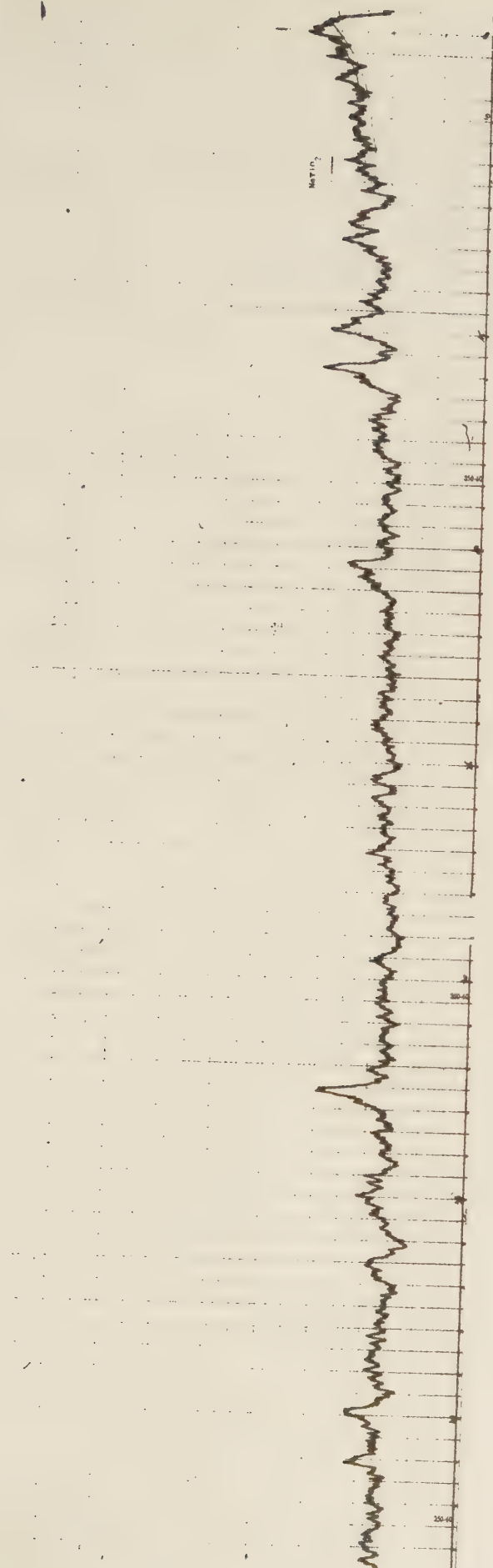


Radiogramme n° I : $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$





Reçélogramme n° 3 : NaTiO₂ chauffé à 1000°C.



Radiogramme n° 4 : NaTiO_2

CHAPITRE IV

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DU PRODUIT INDUSTRIEL.

Nous avons déjà utilisé la méthode des poudres. Il est en effet facile d'obtenir un peu de poudre fine en broyant quelques aiguilles.

La valeur exacte du rayon de la chambre a été déterminée en faisant deux radiogrammes de cuivre (montage direct et montage en retour) : nous avons trouvé $2 \pi R = 238,95 \text{ mm}$. Il faut donc multiplier chaque longueur L par un coefficient $K = 1,004$.

Les radiogrammes ne sont pas très nets comme nous l'avons déjà signalé page 18. Le tableau IV donne les distances réticulaires d_{pqr} ainsi que les angles θ de Bragg.

Parmi les aiguilles, nous en avons choisi quelques unes, monocristallines, afin de pouvoir réaliser des radiogrammes de cristal tournant et de Weissenberg. Les aiguilles, triées à la loupe binoculaire, sont ensuite examinées à l'aide d'un microscope polarisant, en lumière polarisée parallèle, de façon à mettre en évidence l'extinction. Nous avons constaté que cette extinction est droite.

TABLEAU IV

Raie N°	Intensité	d_{pqr}	θ	pqr
I	f	11,04	4	001
2	f	10,27	4,30	100
3	f	8,04	5,50	101
4	m^-	6,91	6,40	$10\bar{1}$
5	m^{++}	5,60	7,90	002
6	m^+	4,35	10,20	$20\bar{1}$
7	f	3,51	12,67	300
8	f	3,28	13,60	$10\bar{3}$
9	f	2,78	16,10	004
10	F	2,74	15,30	$III\bar{1}$
11	f	2,56	17,50	$10\bar{4}$
12	m^-	2,45	18,30	$40\bar{1}$
13	m	2,26	19,95	105
14	m	2,19	20,55	$11\bar{3}$
15	f	2,06	22	500
16	tf	1,94	23,35	412
17	tf	1,85	24,60	$20\bar{5}$

RADIOGRAMMES DE CRISTAL TOURNANT.

Nous avons réalisé un radiogramme de cristal tournant à l'aide d'une chambre haute ($2\pi R = 240$ mm.). Les taches n'étant pas très ponctuelles, nous avons mesuré la distance entre les deux premières strates symétriques, en prenant le milieu des taches.

Nous avons ainsi trouvé :

$$2 y_I = 46,50 \text{ mm.}$$

(voir figures N^{os} 6 et 7 page 29).

A partir de cette distance, nous avons calculé le paramètre "b" suivant la direction d'allongement de l'aiguille.

$$\text{Soit } b = 2,962 \text{ \AA}$$

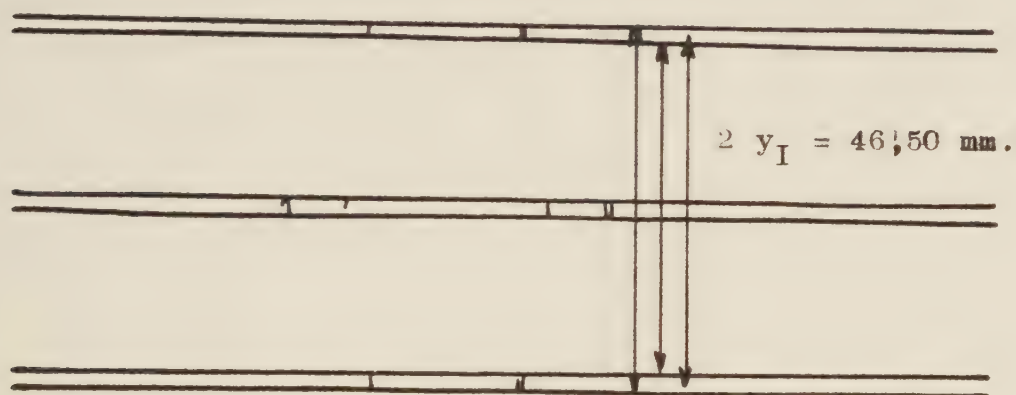
En fait, de même que la chambre de poudre, la chambre de cristal tournant n'a pas exactement 240 mm de circonférence. Un radiogramme de cuivre, fait avec cette chambre, nous a permis de trouver un coefficient $k = 1,004$. Cette correction n'affecte que la troisième décimale.

$$\text{Nous prendrons } b = 2,96 \text{ \AA}.$$

Nous avons obtenu le même résultat à partir du radiogramme de cristal tournant réalisé avec la chambre de Weissenberg.

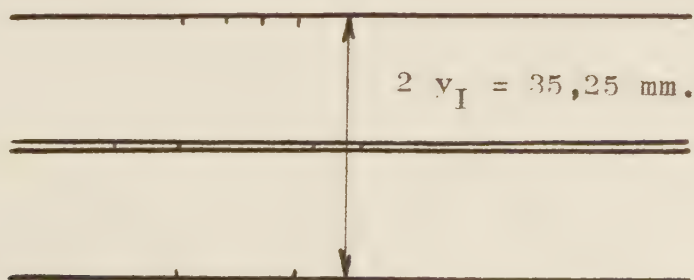
RADIOGRAMMES DE CRISTAL TOURNANT

Determination du paramètre "b".



Chambre BEAUDOIN.

Fig. 6



Chambre de WEISSENBERG.

Fig. 7

Calcul d'erreur.

$L = 2 \cdot R$ est en général réalisé à 1mm.près, soit
 $240 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}.$

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta R}{R}$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{240} = 4 \times 10^{-3} = 0,004$$

D'autre part la mesure de $2 y_I$ est faite au demi-millimètre près, soit

$$\frac{\Delta y_I}{y_I} = \frac{0,25}{23,25} = 0,01$$

b étant donné par la formule $b = \frac{\lambda}{\sin \text{Arctg}(y_I/R)}$

Nous avons :

$$\frac{\Delta b}{b} = \cos^2 \nu \left(\frac{\Delta y_I}{y_I} + \frac{\Delta R}{R} \right)$$

$$\frac{\Delta b}{b} = 0,7298 (0,01 + 0,004) = 0,7298 \times 0,014 \approx 0,01$$

$$\Delta b = 0,03 \text{ et } 2,93 < b < 2,99$$

Notre composé n'étant pas de symétrie élevée, l'étude de la structure avec les seuls radiogrammes de poudre et de cristal tournant est longue et laborieuse. Nous avons employé une autre méthode : la méthode de Weissenberg qui donne des renseignements supplémentaires facilitant la détermination de la structure, surtout en ce qui concerne les dimensions de la maille et les indices des plans réflecteurs. Nous allons développer un peu cette méthode en prenant l'exemple des radiogrammes du produit étudié.

Appareillage.

La chambre de Weissenberg est une chambre à film mobile : pendant que le cristal tourne, le film se déplace parallèlement à l'axe de rotation du cristal. Les radiogrammes dépendent donc de deux facteurs : le diamètre de la chambre, d'une part (c'est la seule constante qui intervient dans le radiogramme de cristal tournant) et le rapport entre la translation du film et la rotation du cristal, d'autre part.

La fig.8 A représente la position de la chambre et celle du cristal à l'instant initial, puis la position de la chambre et celle du cristal après la rotation ω . Dans la première position, la tache se forme en P_I , dans la seconde en P_2 .

La fig. 8 B représente le film correspondant.

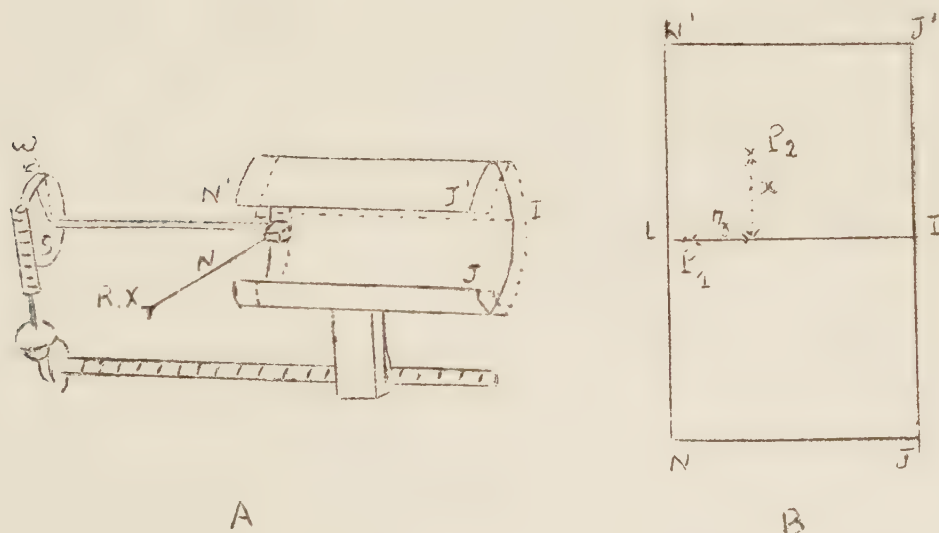
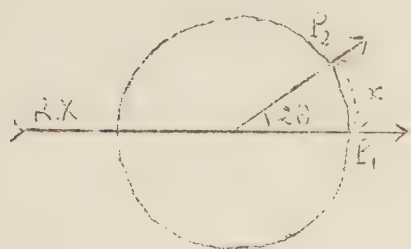


Fig. 8

P_2 est repéré par deux coordonnées x et z : x distance de P_2 à la ligne centrale est fonction de l'angle des deux rayons, direct et réfléchi et du rayon de la chambre. La figure ci-contre nous montre que $2\theta = 360^\circ$:



$$360^\circ = C_I (2\pi R)$$

$$C_I = \frac{360}{2\pi R}$$

Pour simplifier la transformation de x en 2θ , choisit un rayon R tel que $\frac{360}{2\pi R}$ soit un rapport simple $\frac{1}{2}$, 1 ou 2 °/mm. Dans l'appareil utilisé ce rapport sera soit $C_I = 2$, ce qui correspond à un diamètre de 57,3 mm. Pendant que le cristal a tourné de ω , le film s'est déplacé de z mm. Le rapport $\frac{\omega}{z} = C_2$ °/mm. est la seconde constante. Pour simplifier et obtenir des radiogrammes plus simples à interpréter on choisit $C_2 = 2$. Ainsi les transformations (x, z) en $(2\theta, \omega)$ sont simples :

$$\begin{cases} 2\theta = 2x \\ \omega = 2z \end{cases}$$

Nous avons utilisé l'appareil construit par "Unicam Instruments". Nous avons réalisé deux radiogrammes un de la strate équatoriale et un de la première strate. Ils paraissent

d'ailleurs identiques. Les taches sont situées les unes sur des lignes droites, les autres sur des courbes. A partir de cette configuration, nous allons déduire la symétrie du cristal.

Rappels . Le cristal ayant tourné d'un angle ω , une rangée déterminée du réseau réciproque a, elle aussi, tourné d'un angle ω et un de ces noeuds est alors venu en contact avec la sphère de réflexion donnant lieu à un rayon réfléchi dans la direction 2θ (fig. 9).

On peut alors montrer que :

- les différents noeuds situés sur une même rangée du réseau réciproque donnent des taches situées sur des droites de pente $\text{tg } \alpha = \frac{2\theta}{\omega} = 2$.
- Les noeuds situés sur des rangées parallèles donnent des taches sur des familles de courbes telles que celles représentées fig. 10.

Plusieurs méthodes s'offrent alors pour l'étude de la structure. Nous en avons employé plusieurs, les unes approchées, les autres donnant des résultats précis.

METHODES APPROCHEES

Ces méthodes sont en général rapides ce qui permet de déterminer le système auquel appartient le cristal et les valeurs approchées des paramètres.

Nous en avons retenu deux :

- la méthode de SCHNEIDER
- la méthode par superposition des courbes de WEISSENBERG.

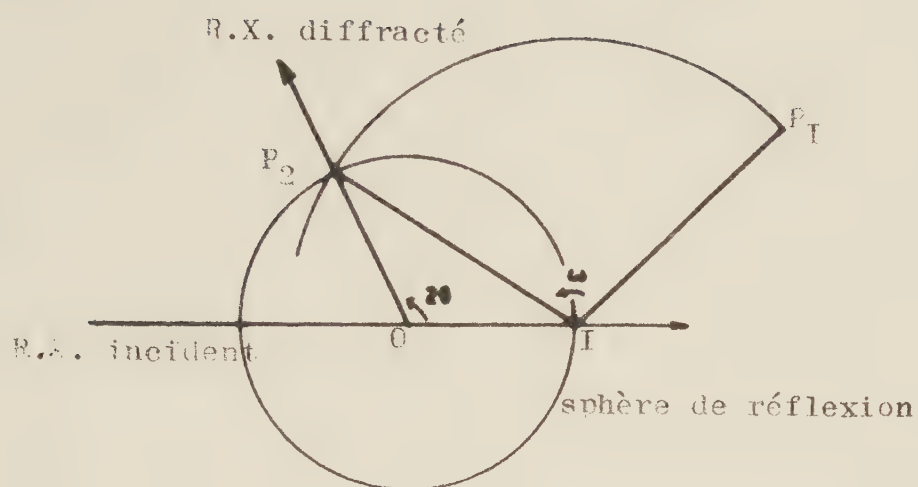


Fig. 9



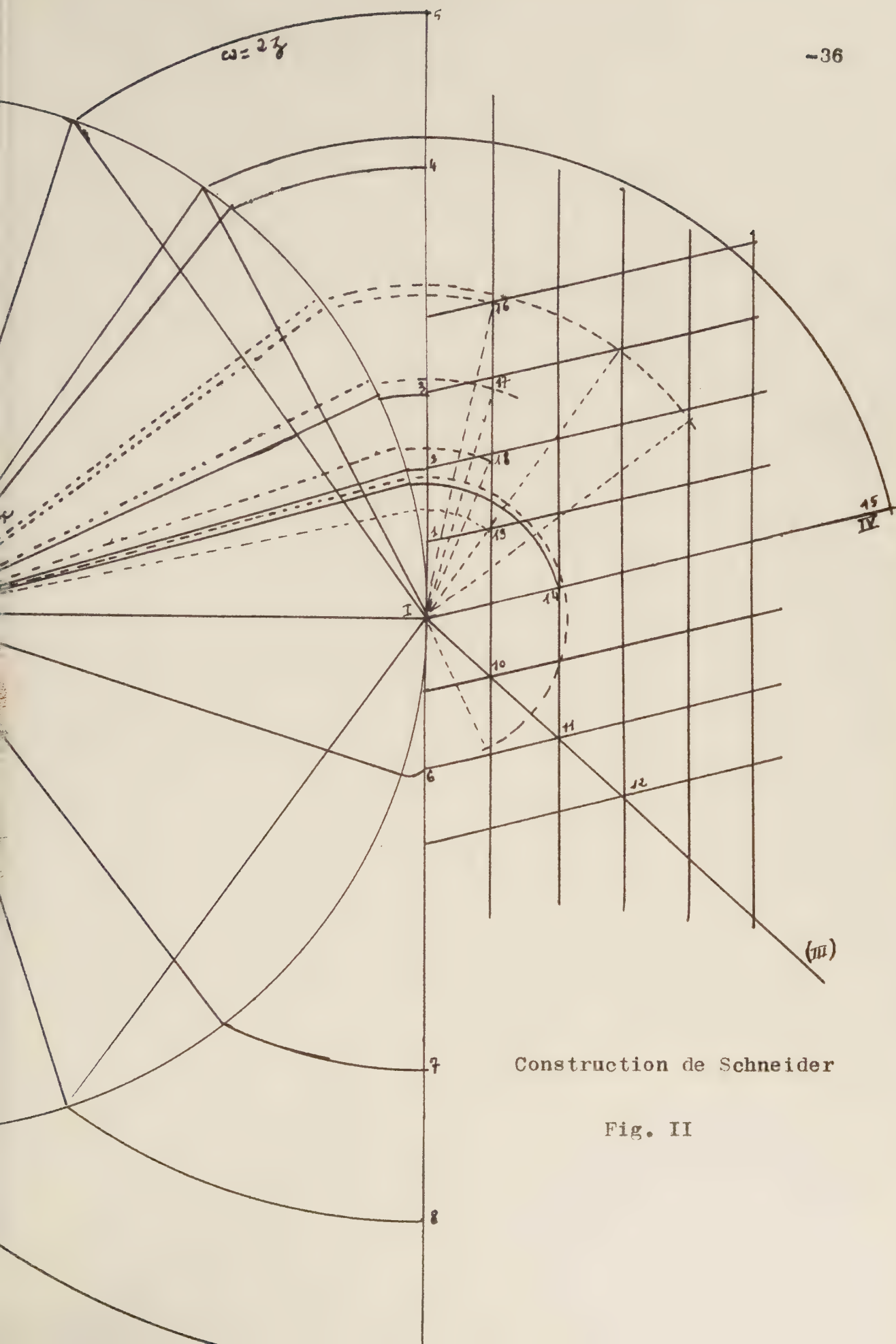
Courbes de Weissenberg

Fig. 10

(I) - Méthode de SCHNEIDER

Elle consiste à construire graphiquement le niveau étudié du réseau réciproque. Pour cela nous choisissons la sphère de réflexion de rayon unité (nous prendrons pour des raisons de commodité $R = 100 \text{ mm.}$) Pour chaque tache du radio-gramme nous mesurons les coordonnées (x et z) que nous transformons en coordonnées $(2\theta, \omega)$. Nous traçons l'angle au centre $\widehat{IOP_2}$ de valeur $2\theta = 2 x$, puis l'angle $\widehat{P_2 I P_I}$ de valeur $\omega = 2 z$ (voir fig.9). P_I est la position initiale du point du réseau réciproque qui donne la tache considérée. Cette construction, faite pour chaque tache, nous permet d'obtenir un dessin du réseau réciproque. (Fig.11). En fait, pour faciliter la construction, nous n'avons pas choisi les taches au hasard; nous avons considéré des familles de taches : celles qui sont sur les droites de pente $\text{tg } \alpha = 2$ qui donnent des rangées passant par I (Tableau V : taches des lignes I, II, III, IV) puis celles qui sont sur des courbes de WEISSENBERG qui donnent des rangées parallèles aux précédentes (Tableau VI).

Les mesures des coordonnées (x, z) ont été faites de la façon suivante : nous avons pris un calque (Fig.12) du film en plaçant ce dernier sur un verre dépoli fortement éclairé par dessous. Sur ce calque, nous avons choisi comme origine le point où la droite I coupe la ligne centrale, les axes étant respectivement la ligne centrale pour Oz, la droite perpendiculaire pour Ox; x et z ont été mesurés à l'aide d'une règle graduée.



Construction de Schneider

Fig. II

cl

TABLEAU V.

oints	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20
x	4, 2	8, 4	12, 8	26	36	-3, 5	26	-35, 5	-47	5	10	15	25, 5	2	28	3
2θ	8, 4	16, 8	25, 6	52	72	-17	-52	-71	-94	10	20	30	51	16	56	16
z	2, 1	4, 2	6, 5	13	18	34, 5	76	71	65	63	70, 5	73	78, 75	42	52	30, 5
ω	4, 2	8, 4	13	26	36	169	152	172	130	136	141	146	157, 5	24	194	161

TABLEAU VI

oints	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
x	5	10	10	19	14	7	3	3	19	7	3	3
2θ	10	20	20	38	28	14	16	16	38	14	16	16
z	63	70, 5	13, 5	16	14, 5	21, 5	80, 5	42	16	21, 5	80, 5	42
ω	136	141	27	32	29	43	161	34	32	43	161	34

--	--	--	--	--

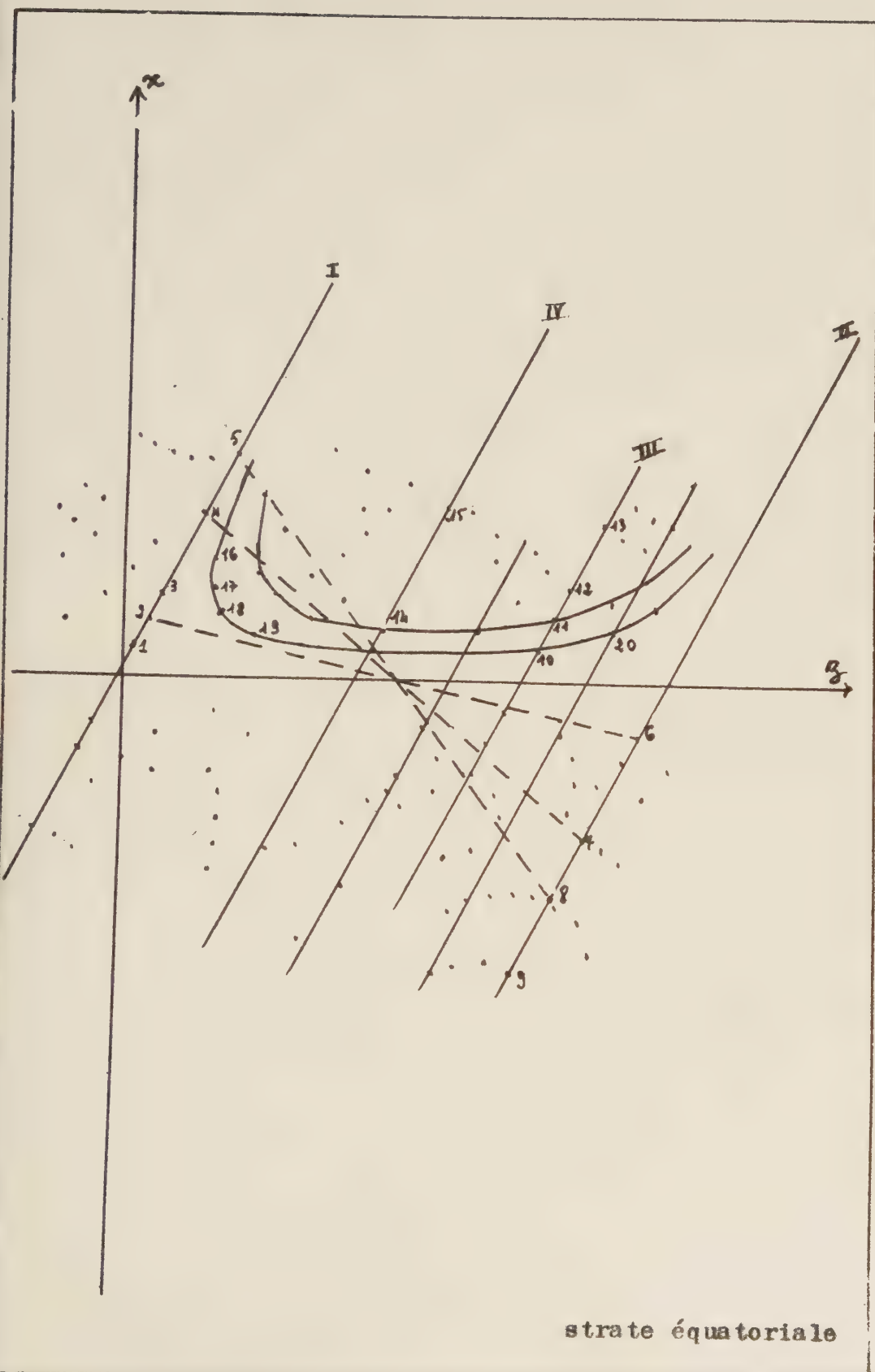


Fig. 12

Nous allons déduire de la représentation du réseau réciproque les valeurs des paramètres "a" et "c" et de l'angle " β ". Le réseau réciproque nous apparaît comme la juxtaposition de mailles ayant la forme de parallélogrammes, ce qui laisse supposer que le cristal appartient soit au système monoclinique, soit au système triclinique.

L'angle obtus de ces parallélogrammes est de 103° , nous le désignons par β . Les côtés de la maille sont alors a' et c' . Au lieu de mesurer un seul des côtés, nous avons, pour augmenter la précision, mesuré les côtés de plusieurs mailles adjacentes et pris la moyenne. Nous obtenons ainsi :

$$a' = 0,1460$$

$$c' = 0,1340$$

Nous rappelons que l'unité est le décimètre.

En passant dans le réseau direct, nous avons :

$$a = \frac{\lambda}{a'}$$

$$c = \frac{\lambda}{c'}$$

$$a = \frac{1,542}{0,1460}$$

$$c = \frac{1,542}{0,1340}$$

$$a = 10,56 \text{ \AA}$$

$$c = 11,51 \text{ \AA}$$

Cette méthode de Schneider nous donne donc les résultats approchés suivants :

$$a = 10,6 \text{ \AA}$$

$$c = 11,5 \text{ \AA} \text{ pour la maille du plan équatorial.}$$

$$\beta = 103^\circ$$

L'exploration du réseau réciproque au moyen de diagrammes d'équi-inclinaison effectués dans les mêmes conditions a montré que le cristal appartient au système monoclinique. L'axe "b" est l'axe binaire.

2°) Méthode par superposition des courbes de WEISSENBERG.

Ces courbes sont représentées Fig.10 page 33. Elles correspondent à des rangées réciproques distantes de $\frac{d}{\cos \nu} = 0,05 \text{ \AA}$, pour une chambre de diamètre égal à 57,3mm. avec $C_I = C_2$. Nous prenons un calque du film sur lequel nous figurons un assez grand nombre de taches (Fig.13). Nous repérons d'abord celles qui sont alignées sur les droites de pente $\text{tg } \alpha = 2$. Nous trouvons ainsi plusieurs de ces lignes droites, mais nous ne considérons que celles qui supportent un grand nombre de points soit les lignes I, II et IV (nous employons les mêmes notations que Fig.12). Ces lignes correspondent aux rangées de plus grande densité.

Les lignes I et II se déduisent l'une de l'autre par une translation de 90 mm., parallèlement à la ligne centrale, ce qui correspond à une rotation du cristal de 180° . C'est donc la même rangée réciproque qui est représentée par ces deux droites. Par contre la droite IV est à 38,25 mm. de la droite I, ce qui correspond à un angle de $38,25 \times 2$ soit $76,5^\circ$ ou $76^\circ 30'$ entre les deux rangées représentées par I et IV. Nous savons, que par convention, on choisit β obtus, soit $\beta = 103^\circ 30'$.

L'une des rangées est prise comme axe des x, l'autre comme axe des z. Ainsi les taches de la rangée I correspondront aux noeuds (poo), celles de la rangée IV aux taches (oor). Nous superposons alors le réseau de courbe de Weissenberg, ce qui nous permet de tracer plusieurs familles de cour-

bes et d'identifier par suite les différentes taches : la tache (por) est celle qui se trouve à l'intersection des deux courbes de Weissenberg passant respectivement par les noeuds (poo) et (oor). Par exemple, sur la figure 203, $\bar{2}02$, $10\bar{1}$ Pour déterminer les paramètres, considérons les taches (poo) et (oor). La tache (800) se trouve sur la 23ème courbe de Weissenberg (les courbes ne sont pas toutes représentées sur la figure 13....) Par suite, la distance des noeuds étant de 0,05, la distance de (800) à l'origine est $d'_{800} = 0,05 \times 23 = 1,15$ soit $d_{800} = \frac{1,542}{1,15} = 1,33 \text{ \AA}$.

Or

$$d_{pqr} = \left(\frac{p^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{r^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2pr \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right)^{-1/2}$$

soit $d_{poo} = a \sin \beta / p$.

Nous déduisons donc de d_{poo} la valeur de "a", soit

$$a = \frac{p \cdot d_{poo}}{\sin \beta}$$

ou $a = \frac{8 \times 1,83}{\sin 103^\circ 30'} = \frac{8 \times 1,33}{0,9724} = 10,9 \text{ \AA}$.

Considérons alors la tache (007) qui se trouve sur la 19ème ligne :

$$d'_{007} = 0,05 \times 19 = 0,95$$

$$d_{007} = \frac{1,542}{0,95} = 1,62 \text{ \AA}$$

Or $d_{oor} = \frac{c \sin \beta}{r}$ soit $c = \frac{r \times d_{oor}}{\sin \beta}$ ou $c = \frac{7 \times 1,62}{0,9724}$

soit $c = 11,6 \text{ \AA}$

Nous obtenons cette fois les résultats suivants :

$$a = 10,9 \text{ \AA}$$

$$b = 2,96 \text{ \AA}$$

$$c = 11,6 \text{ \AA}$$

au lieu de :

$$a = 10,6 \text{ \AA}$$

$$b = 2,96 \text{ \AA}$$

$$c = 11,5 \text{ \AA}$$

Les résultats sont assez voisins, chacune des méthodes ayant bien sûr ses causes d'erreur. La méthode graphique présente l'avantage de donner une représentation du réseau sur laquelle on voit immédiatement la forme de la maille plane, mais cette méthode est d'une précision assez faible, puisqu'elle nécessite la construction de deux angles, construction faite au rapporteur. La méthode par superposition des courbes de Weissenberg est elle aussi entachée d'erreurs; en effet les réseaux de courbes sont d'une part des représentations plus ou moins fidèles du réseau original, d'autre part les graduations ne sont pas continues et il est difficile de déterminer une tache tombant entre deux graduations. Ces dernières correspondant à $d' = 0,05$, il s'en suit que d' est mesuré à $0,05$ près, ce qui entraîne une erreur de l'ordre de quelques % sur "a" ou "c". Par contre cette méthode est très rapide.

METHODES PRECISES.

Les méthodes précises sont basées sur la mesure des coordonnées x et z des taches, et le calcul de β et des paramètres " a " et " c " par application des formules appropriées.

(1) Mesure précise de β : méthode de triangulation.

Nous voyons Fig. 14 que les vecteurs a' , $-c'$ et $a'-c'$ du réseau réciproque forment un triangle dont l'un des angles est l'angle β . Les mesures de a' , c' et $a'-c'$ pouvant être faites avec précision, il s'en suit que β sera obtenu aussi avec précision. Il suffira d'appliquer l'une des formules :

$$\sin \beta = \frac{(s-c')(s-a')}{c'a'}$$

$$\cos \beta = \frac{s[s-(a'-c')]}{c'a'} \quad \text{où} \quad s = \frac{a'+c'+(a'-c')}{2}$$

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{(s-a')(s-c')}{s[s-(a'-c')]}$$

Nous prenons un calque où nous faisons figurer les taches $(p00)$, $(00r)$ et $(p0\bar{r})$ où $p=r$. De la distance mesurée pour $(p00)$, nous déduisons a' de celle mesurée pour $(00\bar{r})$ nous déduisons $-c'$ et enfin de $(p0\bar{r})$, $a'-c'$.

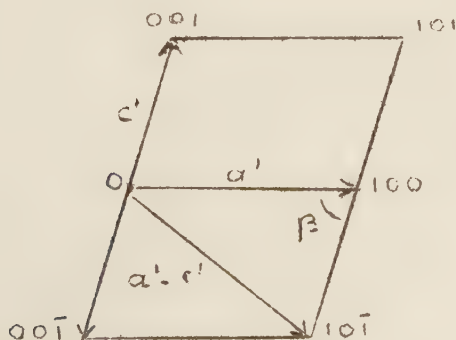


Fig.14

Ces vecteurs sont représentés Fig.14 où nous retrouvons l'angle β . Pour augmenter la précision, nous mesurons x pour les taches qui ont à la fois de fortes intensités et des p et r assez grands. (Fig.15). C'est ainsi que nous avons mesuré x_{800} , x_{007} et x_{505} . Nous en avons déduit :

$$\begin{array}{ll} x_{100} = 0,148 & a' = 0,148 \\ x_{00\bar{1}} = 0,136 & c' = 0,136 \\ x_{10\bar{1}} = 0,177 & a' - c' = 0,177 \end{array}$$

Par suite $s = \frac{1}{2} (0,148 + 0,136 + 0,177) = 0,2305$

et $\sin \frac{\beta}{2} = 0,3873 = 0,6223$

soit $\frac{\beta}{2} = 38^{\circ}29'$ $\beta = 76^{\circ}58'$

(2) Mesure précise des paramètres

Pour connaître avec précision les paramètres, nous mesurons x pour les taches $(p00)$ et $(00r)$, p et r étant assez grands, par exemple 800 et 007 déjà utilisées.

$$x_{800} = 36,25 \quad x_{007} = 28,5$$

Nous savons que :

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \text{avec} \quad x = \theta$$

par suite :

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin x}$$

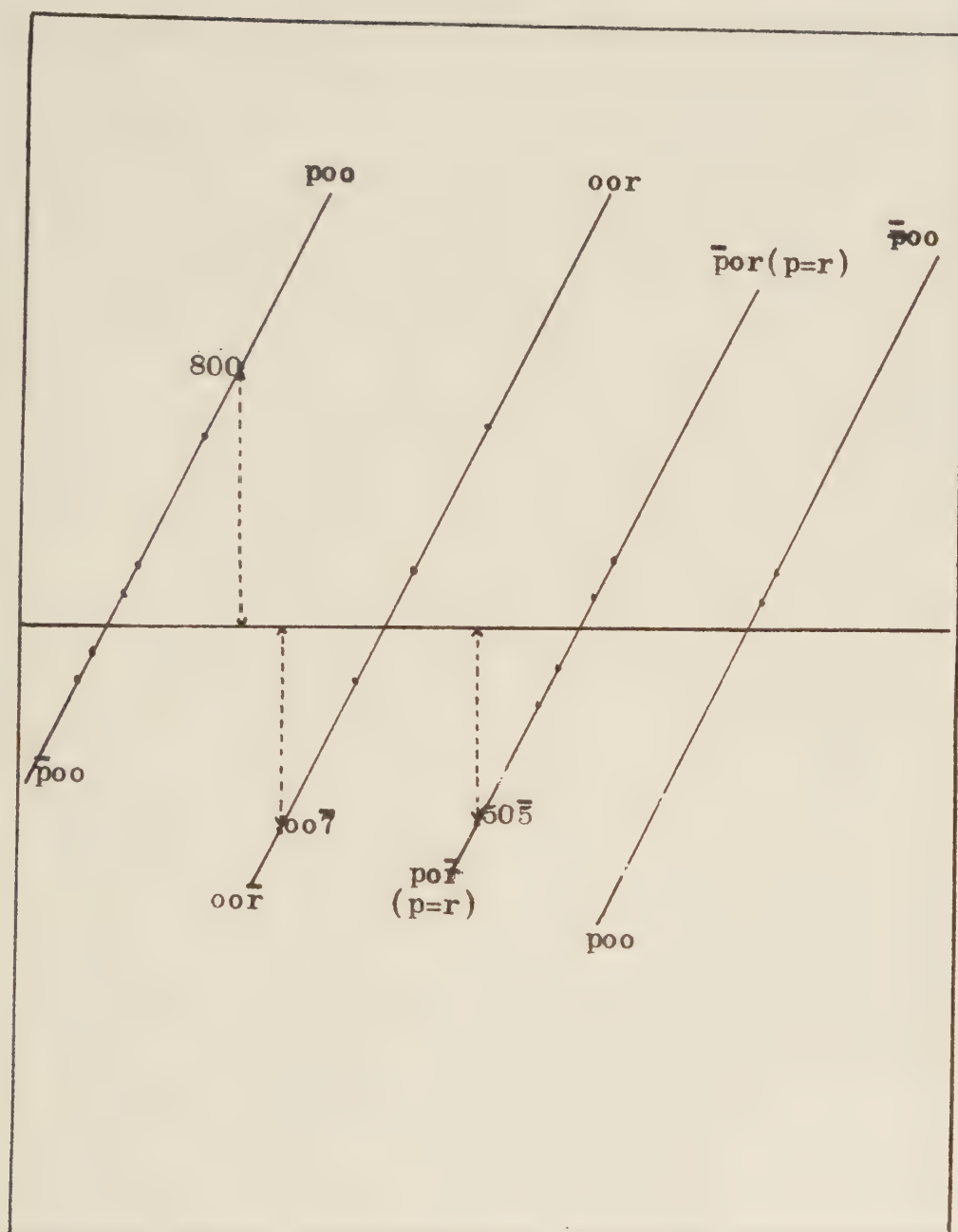


Fig. 15

Détermination exacte de β . Méthode de triangulation.

$$\text{Pour } 800 : d_{800} = \frac{1,542}{2 \sin 36^{\circ}15'} = \frac{1,542}{2 \times 0,5913} = 1,304$$

$$\text{Pour } 007 : d_{007} = \frac{1,542}{2 \sin 28^{\circ}30'} = \frac{1,542}{2 \times 0,4772} = 1,615$$

Or d'après la formule déjà rencontrée donnant d_{pqr} :

$$a = \frac{p \cdot d_{p00}}{\sin \beta} \qquad c = \frac{r \cdot d_{00r}}{\sin \beta}$$

$$\sin \beta \text{ valant } \sin 76^{\circ}58' = 0,9742 :$$

$$a = \frac{a \times 1,304}{0,9742} = 10,71 \text{ \AA}$$

$$c = \frac{7 \times 1,615}{0,9742} = 11,60 \text{ \AA}$$

Nous obtenons alors la maille suivante :

$$a = 10,71 \text{ \AA}$$

$$b = 2,96 \text{ \AA}$$

$$c = 11,60 \text{ \AA}$$

$$\beta = 103^{\circ}2'$$

Il existe d'autres méthodes permettant d'obtenir les constantes de la maille directe, ces méthodes sont étudiées dans le livre de BUEGER (33).

Nous allons confronter quelques distances d_{pqr} calculées par la formule :

$$d_{pqr} = \left(\frac{p^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{r^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2pr \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right) - \frac{1}{2}$$

avec les distances mesurées à partir des taches du radiogramme de Weissenberg. (Voir tableau VII page 48).

De plus les distances d_{pqr} obtenues nous permettent de nommer les raies du radiogramme de poudre. (Voir tableau IV page 27).

Tableau VII

par	I_0	x_0	d_{obs}	d_{cal}
001	5,25	3,75	11,8	11,36
100	25	4,25	10,2	10,71
002	50	7,15	6,14	5,70
003	0	11	4,04	3,75
004	0	15,25	2,93	2,80
200	50	8	5,54	5,24
300	5,25	13	3,42	3,51
400	12,5	17	2,64	2,62
005	25	19,5	2,31	2,27
500	0	21	2,15	2,11
101	25	5	8,84	8,77
102	50	8	5,54	5,55
103	0	11	4,04	3,85
10 $\bar{1}$	50	6,75	6,55	6,4
10 $\bar{2}$	50	10	4,44	4,57
103		13	3,42	3,32
201	25	8,75	5,06	5,24
202	25	10	4,44	4,13
203	50	12,25	3,63	3,47
20 $\bar{1}$	25	9,75	4,54	4,39
20 $\bar{2}$	25	12,5	3,56	3,67
20 $\bar{3}$	50	16	2,79	2,77

Calcul du volume de la maille.

Le volume de la maille est donné par la formule :

$$V = abc \cdot \sin \beta$$

soit $V = 10,71 \times 2,96 \times 11,60 \times 0,9742 = 358,25 \text{ \AA}^3$.

Nous avons d'autre part mesuré la densité par la méthode du flacon.

Nous avons trouvé qu'elle était égale à 3,2 environ. La formule du titanite étant Na TiO_2 , son poids moléculaire M est égal à :

$$M = 23 + 48 + 2 \times 16 = 103$$

Le poids de la maille est $V d$, le poids moléculaire M , le poids d'une molécule $\frac{M}{N}$, N étant le nombre d'Avogadro.

Par suite le nombre de molécules par maille est donné par :

$$n = \frac{V d N}{M}$$

soit : $n = \frac{358,25 \times 10^{-24} \times 3,2 \times 0,6023 \times 10^{24}}{103} = 6,9$

Il y a donc 7 molécules par mailles.

La densité X du produit est ainsi :

$$d = \frac{n \cdot M}{V \cdot N}$$

c'est-à-dire :

$$d = \frac{103 \times 7}{358,25 \times 10^{-24} \times 0,6023 \times 10^{24}} = 3,19$$



DETERMINATION DU GROUPE DE SYMETRIE

Nous avons examiné les extinctions sur les diagrammes de Weissenberg (strate équatoriale et première strate).

Nous avons étudié les cas suivants :

strate équatoriale

taches por avec $p = 2n$, $p + r = 2n$, $p + r = 4n$.
 $r = 2n$.

poo avec $p = 2n$, $p = 4n$.

oor avec $r = 2n$.

première strate

taches plr avec $p + q + r = 2n$,

$p + q = 2n$, $p + r = 2n$, $q + r = 2n$.

Nous n'avons jamais observé d'extinctions systématiques dans tous ces cas. Nous pouvons donc en déduire que le mode du réseau est P et que le groupe de symétrie est P_m^2 ou P_m^{21} . Pour choisir entre ces deux groupes, il faudrait connaître les extinctions oqo pour $q = 2n$. Or nous n'avons pu réaliser les radiogrammes de la deuxième strate ni des strates suivantes; seul le fait qu'il y ait 7 molécules dans la maille exclut P_m^{21} .

Les tests de pyroélectricité et de piézoélectricité n'ont rien donné. Enfin les aiguilles étant très petites, nous n'avons pas pu étudier leur aspect morphologique. Nous admettons donc qu'il y a un centre et que le groupe de symétrie est P_m^2 .



Les positions équivalentes pour ce groupe sont données dans le tableau VIII page 52. Voir également Fig.16.

ETUDE DES INTENSITES.

Les intensités ont été déterminées par la méthode des films superposés, dans le cas de la méthode de Weissenberg. Si nous admettons que la réduction d'intensité est de $\frac{1}{2}$ par film et s'il y a cinq films, nous pouvons admettre que sur le cinquième film les intensités ont des valeurs comprises entre 100 et 50, sur le quatrième entre 50 et 25 etc... Les estimations sur chaque film sont alors visuelles. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau IX page 53.

CALCUL DES FACTEURS DE STRUCTURE.

Le facteur de structure est donné par la formule :

$$F_{pqr} = \sum_i f_i \cdot e^{2i\pi(px_i + qy_i + rz_i)}$$

x_i, y_i, z_i étant ^{les} coordonnées d'un ion ayant pour facteur de diffusion f_i .

Si nous posons :

$$A = \sum_i \cos 2\pi(px_i + qy_i + rz_i)$$

$$B = \sum_i \sin 2\pi(px_i + qy_i + rz_i)$$

le facteur de structure a pour module :

$$|F_{pqr}| = \left((\sum_i f_i \cdot A)^2 + (\sum_i f_i \cdot B)^2 \right)^{1/2}$$

A et B caractérisent le groupe d'espace. Pour le groupe $P_{\frac{2}{m}}$, les tables internationales de cristallographie (34) donnent les valeurs suivantes :



<u>Positions générales</u> : 4 points équivalents			
xyz	$\bar{x}\bar{y}z$	$\bar{x}y\bar{z}$	$x\bar{y}\bar{z}$
<u>Positions spéciales</u> : 2 points équivalents			
(a) $x \frac{1}{2} z$	$\bar{x} \frac{1}{2} \bar{z}$		
(b) $x 0 z$	$\bar{x} 0 \bar{z}$		
(c) $\frac{1}{2} y \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \bar{y} \frac{1}{2}$		
(d) $0 y \frac{1}{2}$	$0 \bar{y} \frac{1}{2}$		
(e) $\frac{1}{2} y 0$	$\frac{1}{2} \bar{y} 0$		
(f) $0 y 0$	$0 \bar{y} 0$		
<u>Positions spéciales</u> : 1 point équivalent			
(a) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	(c) $\frac{1}{2} 0 0$		
(b) $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	(f) $0 0 \frac{1}{2}$		
(c) $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	(g) $0 \frac{1}{2} 0$		
(d) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	(h) $0 0 0$		

Tableau VIII

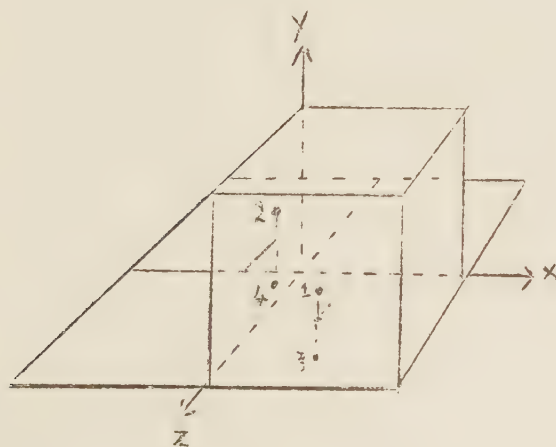


Fig. 16

TABLEAU IX - intensités observées

001	6,25	201	25	401	12,5	014	0
002	50	202	25	402	12,5	015	25
003	0	203	50	403	0	111	25
004	0	204	6,25	404	25	112	50
005	25	205	6,25	405	0	113	25
100	25	300	6,25	500	0	114	100
101	25	301	12,5	501	12,5	115	6,25
102	50	302	25	502	12,5	111	25
103	0	303	6,25	503	6,25	112	50
104	100	304	6,25	504	6,25	113	6,25
105	6,25	305	12,5	505	50	114	0
10 $\bar{1}$	25	30 $\bar{1}$	25	50 $\bar{1}$	0	115	6,25
10 $\bar{2}$	50	30 $\bar{2}$	50	50 $\bar{2}$	0	210	25
10 $\bar{3}$	0	30 $\bar{3}$	25	50 $\bar{3}$	0	211	25
10 $\bar{4}$	0	30 $\bar{4}$	12,5	50 $\bar{4}$	0	212	25
10 $\bar{5}$	6,25	30 $\bar{5}$	0	50 $\bar{5}$	12,5	213	50
200	50	400	12,5	011	6,25	214	50
201	25	401	6,25	012	25	211	25
202	25	402	0	013	0		
203	50	403	100				
204	50	404	12,5				
205	12,5	405	6,25				

$$A = 4 \cos 2\pi(px + rz) \cos 2\pi qy$$

$$B = 0$$

$$F(pqr) = F(\bar{p}\bar{q}\bar{r}) = F(p\bar{q}r) ; F(\bar{p}qr) = F(pq\bar{r}).$$

si l'origine est au centre et si "b" est suivant l'axe d'ordre 2.

Nous avons ainsi calculé plusieurs facteurs de structure.

Nous savons que l'intensité des raies est proportionnelle à l'expression :

$$A \cdot L_p \cdot F_{pqr}^2 \cdot n \cdot \Phi(t).$$

où A est le facteur d'absorption

L_p est le facteur de Lorentz - polarisation.

n est le facteur de multiplicité des plans

$\Phi(t)$ est le facteur de température lié au mouvement des atomes.

Nous n'avons pas tenu compte dans la suite du facteur température. Nous avons considéré les variations en fonction de θ du facteur de diffusion, du facteur d'absorption et du facteur de Lorentz-polarisation.

Pour ce dernier nous avons utilisé les expressions suivantes :

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad \text{pour la méthode Debye-Scherrer}$$

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \quad \text{pour la méthode de Weissenberg.}$$

Les variations de ces différents facteurs ont été représentées par des courbes et les valeurs obtenues pour les intensités sont résumées dans les tableaux X et XI (Fig. 17, 18, 19, 20, 21).

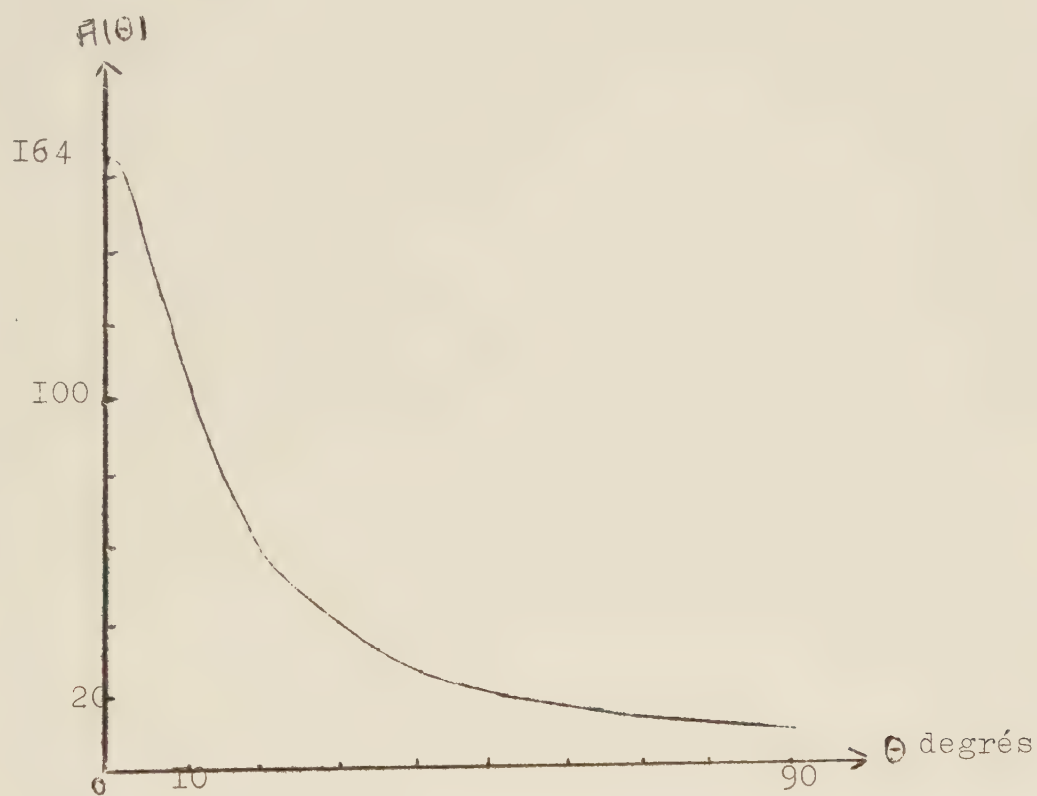
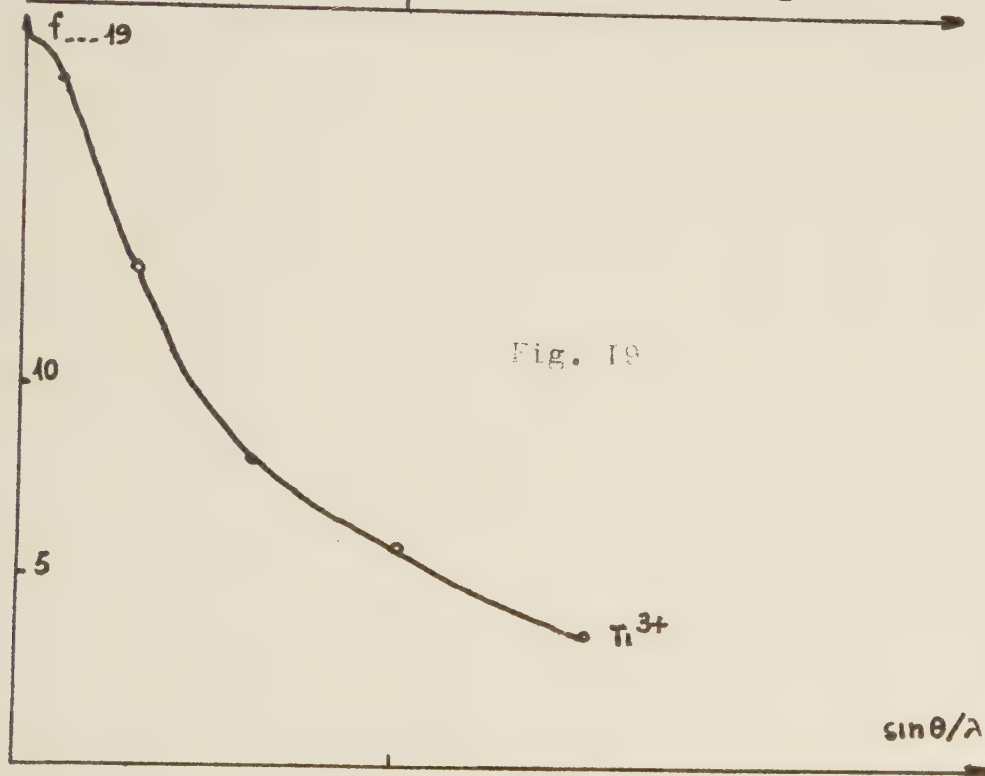
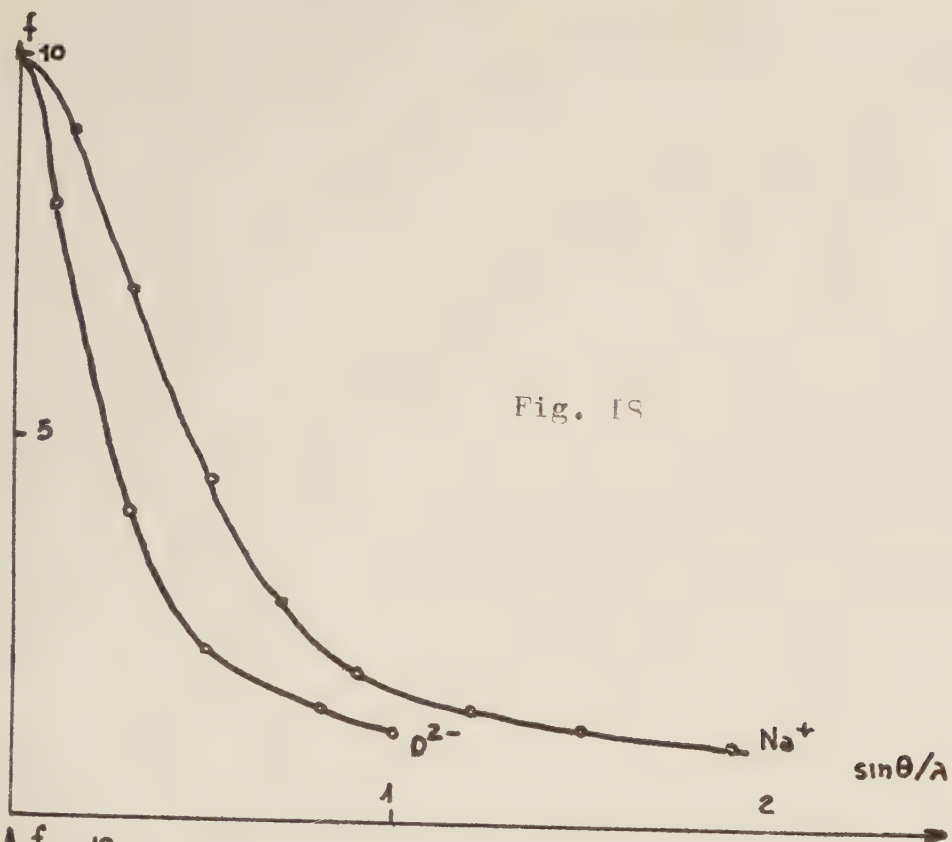
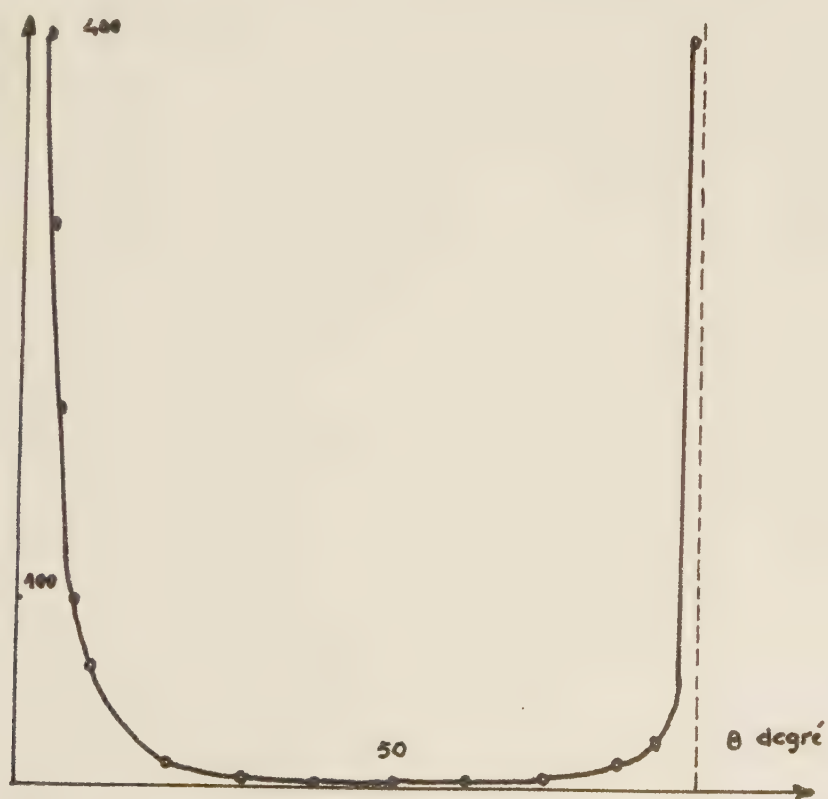
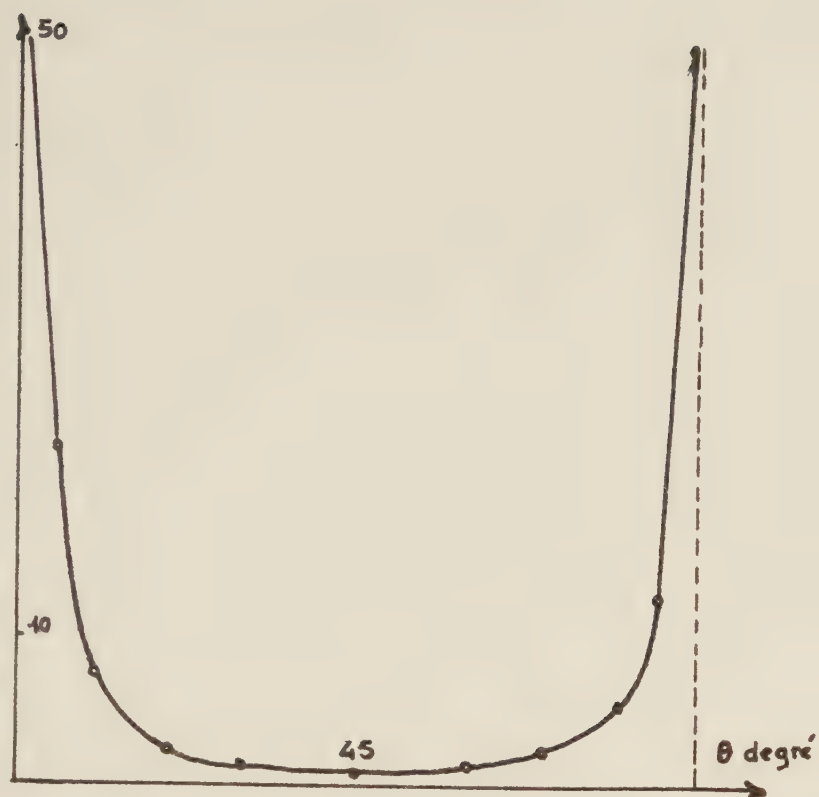


Fig. I7 : Coefficient d'absorption.



Facteurs de diffusion atomique.



Facteurs de Lorentz-polarisation.

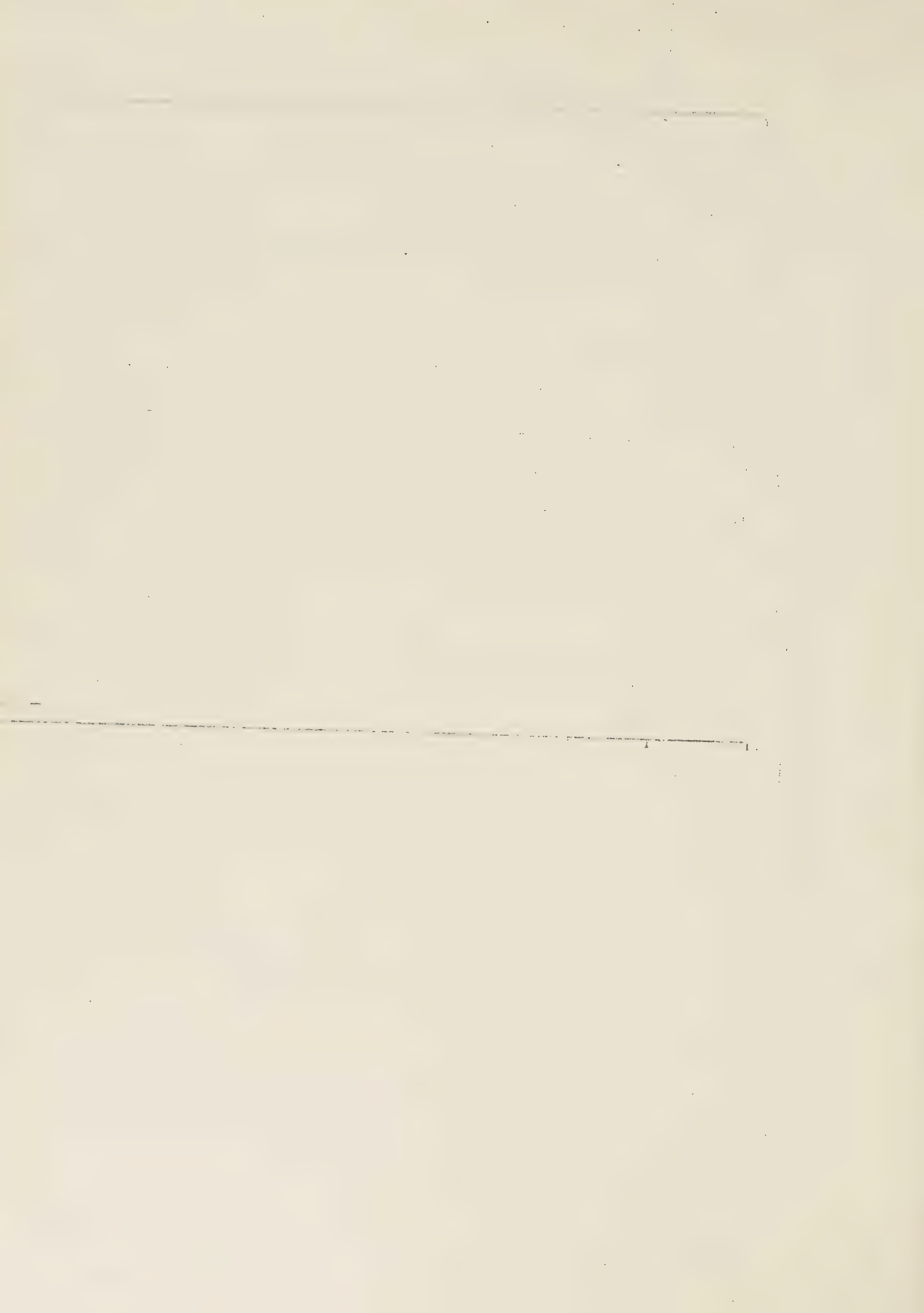
Fig. 20 et 21

TABLEAU XI - (Radiogramme Weissenberg)

hache pqr	I_0	X_0	d_0	d_c	F^2	n	LP	A	I
001	6,25	3,75	11,8	11,35	52	1	14	150	8
100	25	4,25	10,2	10,71	114	1	14	150	19
002	50	7,15	6,14	5,70	700	1	8,5	125	59
003	0	11	4,04	3,75	665	1	7	104	38
004	0	15,25	2,93	2,80	25	1	4	78	1
200	50	8	5,54	5,24	1056	1	9	123	90
300	6,25	13	3,42	3,51	144	1	5,5	95	60
400	12,5	17	2,64	2,62	138	1	4	75	3
005	25	19,5	2,31	2,27	4974	1	2,5	65	50
500	0	21	2,15	2,11	153	1	2,25	56	2
101	25	5	8,84	8,77	184	1	11	140	25
10 $\bar{1}$	25	6,75	6,55	6,94	4815	1	9	137	30
10 $\bar{3}$	50	13	3,42	3,32	2316	1	6	90	100
20 $\bar{2}$	50	10	4,44	4,13	1788	1	7,5	110	100
20 $\bar{1}$	25	9,75	4,54	4,39	556	1	7,5	112	35

TABLÉAU X - TABLEAU DES RAIES
(Radiogramme Debye-Scherer).

	I_o	θ	$\sin \theta$	d_{pqr}	pqr	F^2	n	L_F	A	$I_{cal.}$	$d_{cal.}$
1	f	4°	0,0698	11,04	001	52	2	14,23	150	9	11,36
2	f	4°, 30	0,0785	10,27	100	114	2	13,22	150	20	10,53
3	f	5°, 50	0,0958	8,04	101	184	2	10,29	140	23	8,55
4	m ⁻	6°, 40	0,1118	6,91	10 $\bar{1}$	315	2	8,81	137	34	6,85
5	m ⁺⁺	7°, 90	0,1377	5,60	002	700	2	7,07	125	55	5,70
6	m ⁺	10°, 20	0,1779	4,35	20 $\bar{1}$	555	2	5,39	112	30	4,33
7	f	12°, 67	0,2179	3,51	300	144	2	4,16	95	5	3,51
8	f	13°, 60	0,2235	3,28	10 $\bar{3}$	2316	2	3,92	90	44	3,26
9	f	16°, 10	0,2349	2,78	004	25	2	3,17	78	<1	2,80
10	F	16°, 30	0,2778	2,74	11 $\bar{1}$	2264	4	3,17	78	100	2,72
11	f	17°, 50	0,2826	2,56	10 $\bar{4}$	129	2	2,91	72	2	2,54
12	m ⁻	18°, 30	0,3062	2,45	40 $\bar{1}$	547	2	2,76	65	9	2,42
13	m	19°, 95	0,3145	2,26	105	4912	2	2,47	63	68	2,28
14	m	20°, 55	0,3419	2,19	11 $\bar{3}$	2242	4	2,78	61	58	2,19
15	f	22°	0,3507	2,06	500	676	2	2,18	56	7	2,11
16	tf	23°, 35	0,3746	1,94	412	315	4	2,02	53	6	1,94
17	tf	24°, 60	0,3960	1,85	20 $\bar{5}$	362	2	1,98	51	<1	1,89



Quelques idées sur la structure .

Puisque la distribution des intensités des taches est la même dans la strate équatoriale et dans la lère strate, on peut admettre que la structure se détermine entièrement par une étude bidimensionnelle. Ceci est d'ailleurs confirmé par la faible valeur du paramètre "b".

En première approximation, nous pouvons considérer que la structure du composé NaTiO_2 est formé d'un assemblage compact d'ions O^{2-} et d'ions Na^+ . Dans les lacunes de cet assemblage se trouvent les ions Ti^{3+} de rayon plus faible.

En tenant compte de ces considérations, nous avons essayé de disposer les ions dans la maille. Les positions semblent être les suivantes (Tableau XII).

Etant donné cette structure, nous constatons que les intensités observées et calculées sont en assez bon accord. (Tableaux X et XI). Ainsi nous pouvons penser que la structure est approximativement celle que nous avons admise.

Nous en avons représenté une projection sur le plan (100) - Figure 22).

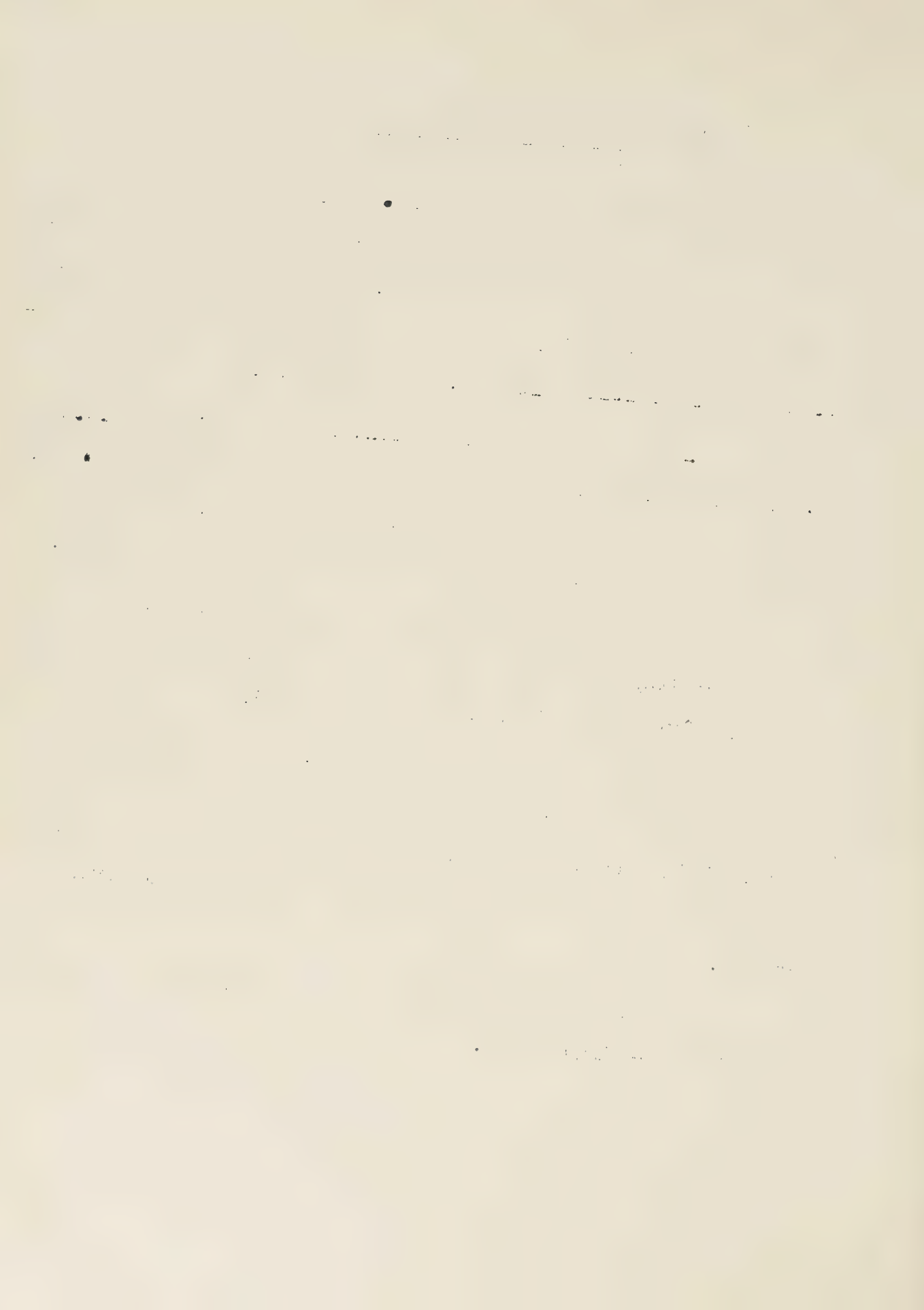
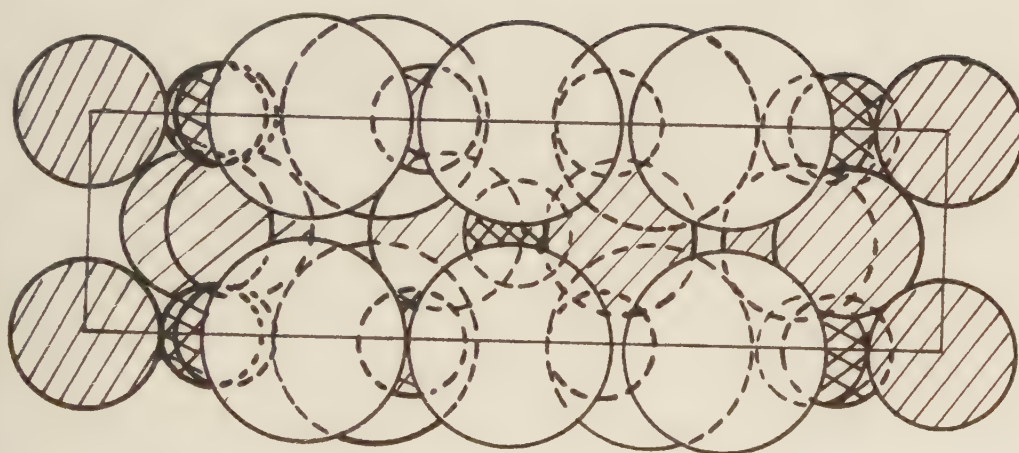


TABLEAU XII - Coordonnées des atomes.

- 60

x	0	0,875	0,125	0,55	0,175	0,825	0,45
y	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
z	0	0,125	0,875	0,175	0,55	0,45	0,825
x	0,5	0,125	0,875	0,40	0,865	0,135	0,60
y	0,5	0	0	0	0	0	0
z	0,5	0,125	0,875	0,135	0,60	0,40	0,865
x	0,25	0,50	0,75	0	0	0	0,25
y	0	0	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0,25	0,5	0,75	0,25
x	0,75	0,5	0,30	0,70	0,50	0,25	0,75
y	0	0	0	0	0	0	0
z	0,25	0,33	0,50	0,50	0,66	0,75	0,75



plan 100

Fig. 22

RESUME ET CONCLUSIONS

En vue de la caractérisation chimique et cristallographique de cristaux obtenus industriellement, nous avons eu recours à plusieurs techniques.

- Nous avons mis en oeuvre deux méthodes chimiques pour analyser le titane, l'une gravimétrique, l'autre volumétrique. Le sodium a été dosé par photométrie de flamme.
- Différents titanates ont été obtenus synthétiquement à partir d'anatase et de carbonate de sodium.
- L'étude de ces titanates synthétiques et du produit industriel a été faite par analyse cristallographique (méthode des poudres) en comparant nos radiogrammes à ceux de divers auteurs.
- L'utilisation d'une chambre de Weissenberg a permis de déterminer le système auquel appartient le composé industriel ainsi que ses paramètres.
- L'étude du groupe de symétrie et les calculs d'intensité ont permis de donner une structure probable de ce composé.

Il résulte de ce travail que le produit étudié doit être un titanite de formule NaTiO_2 qui cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :

$$a = 10,71 \text{ \AA}$$

$$b = 2,96 \text{ \AA}$$

$$c = 11,60 \text{ \AA}$$

$$\beta = 103^\circ 2'$$

Ce corps, chauffé, donne les raies de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E. MALLARD (Ann. Chem. Phys. (4) 28 (1873) 86.
(C. r. 75 (1872) 472/4.
- (2) J. D'ANS - J. LÖFFLER (Ber. 63 (1930) 1446/55.
- (3) H. LUX (Z. Elektroch. 53 45/47).
- (4) M. VILTANGE (C. r. 239 (1954) 61/3.)
- (5) H. ROSE (Gilb. Ann. 73 (1823) 83/86.)
- (6) W. PUKALL (Silikat. 9/118, 111)
- (7) F.F. BARBLAN (Schweiz. Mineralog. Petrog. Mitt. 23
(1943) 295/352.
- (8) B.F. NAYLOR (J. Am. Soc. 67 (1945) 2120/22.)
- (9) U. NISIOKA (Sci. Rep. Tôhoku I 23 (1934) 59/64.)
- (10) E.W. WASHBURN - E.N. BUNTING (Bur. Stand. J. Res. 12
(1934) 239.)
- (11) Ferdinand A.A. GREGOIRE (Fr. I, 108, 062, Jan. 9, 1956.)
- (12) P. NIGGLI (Z. Anorg. Ch 98 (1916) 241/326.)
- (13) P.P. BUDNIKOV et S.G. TRESVYAT'S KII (Dopovidi Akad.
Nauk. Ukr. R.S.R. (1954), 371/6.)
- (14) H. CORMINBOEUF (C.r. 115 (1892) 824)
- (15) C.H. SHOMATE (J. Am. Soc. 68 (1946) 1634/6.)
- (16) P.J. HOLMQUIST (Bl. Géol. Inst. Upsala 3 (1896/97)
181/268.)
- (17) Ernest H. GODA (To Ferro Enamel Corp. U.S. 2, 496,
993, Feb. 7, 1950)
- (18) ANDERSSON et WADSLEY
 - a (Acta Cryst. (1961) 14 1245/49.)
 - b (Acta Cryst. (1962) 15 N°3 194/201.)
 - c (Acta Cryst. (1962) 15 , 201/206.)

- (19) JUNKER (Z. Anorg. Ch. 228 (1936) 79/111.)
- (20) KONIG et PFORDTEN (Ber. 22 (1889) 2073/6.)
- (21) BICHOWSKY (U.S.P. 1731364 (1930) U.S.P. 1472403 (1924)
- (22) A. LECERF - Thèse (1962) Bordeaux.
- (23) CHARLOT et BEZIER (Analyse quantitative minérale p.356)
- (24) d° (d° p. 148)
- (25) d° (d° p.149/150)
- (26) d° (d° p.534/535)
- (27) Joseph A. RAHM (24 N°11 (1952) 1832/1833
- (28) A. NALLET - Thèse (1955) Lyon.
- (29) SCHUHKNECHT (Optik 10 245/302 (1953.))
- (30) G. CHARLOT (Dosages colorimétriques des éléments
minéraux. pages 225/226)
- (31) H. MATHIEU (Analyse chimique volumétrique p. 456)
- (32) William FREUNDLICH - Thèse (1952) Paris.
- (33) BUERGER (X-Ray cristallography). John Wiley and Sons,
Inc., New-York.
- (34) International Tables for cristallography, The Kynoch
Press - Birmingham-England.

-:-:-:-:-

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. LONG-CHAMBON

BOUTILLIER

MICHEL

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 9 Mai 1964

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

